



Reforma do Bio-óleo Utilizando Nanocatalisadores de Níquel Promovidos com Cálcio ou Magnésio

Lucas Godinho Carreira

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Dezembro de 2012

REFORMA DO BIO-ÓLEO UTILIZANDO NANOCATALISADORES DE NÍQUEL PROMOVIDOS COM CÁLCIO OU MAGNÉSIO

Lucas Godinho Carreira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Nadia Maria Comerlato, D.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, M.Sc.

Orientado por:

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2012

Carreira, Lucas Godinho.

Reforma do bio-óleo utilizando nanocatalisadores de níquel promovidos com cálcio ou magnésio / Lucas Godinho Carreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xi, 68 p.; il.

Projeto de Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Nielson Fernando da Paixão Ribeiro e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.

1. Bio-óleo. 2. Aluminato de Níquel. 3. Método da Combustão. 4. Reforma a Vapor do Ácido Acético. 5. Projeto de Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza. I. Reforma do bio-óleo utilizando nanocatalisadores de níquel promovidos com cálcio ou magnésio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que acreditaram no meu sonho. Aos meus pais Antonio e Clirene e ao meu irmão Julio, pelo amor, carinho e incentivo inafetados pelos 520 km de distância que nos separam.

Agradeço imensamente aos meus amigos de faculdade que foram a minha segunda família durante 6 anos.

Aos meus orientadores Nielson e Mariana, pela grande oportunidade de trabalhar e adquirir conhecimento. E por me aceitar como aluno de projeto final tão solícitamente.

Aos meus colegas Adney, Felipe, Gabriel, Laiza, Leonel, Priscila, Raquel, Robinson e Yasmim, cujo companheirismo e auxílio foram indispensáveis à execução dos meus experimentos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

REFORMA DO BIO-ÓLEO UTILIZANDO NANOCATALISADORES DE NÍQUEL PROMOVIDOS COM CÁLCIO OU MAGNÉSIO

Lucas Godinho Carreira

Dezembro de 2012

Orientadores: Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Como alternativa para a valorização da biomassa brasileira foram propostos catalisadores resistentes à desativação catalítica para a reforma a vapor do bio-óleo. Nanocatalisadores a base de aluminato de níquel promovidos com cálcio ou magnésio foram sintetizados pelo método da combustão, utilizando ureia como agente combustível. A caracterização dos catalisadores foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR). A reação de reforma do bio-óleo foi realizada utilizando o ácido acético como composto modelo, avaliando os efeitos da temperatura e tempo reacional. Dados de atividade catalítica na reação de reforma mostraram que os catalisadores sintetizados apresentaram elevadas conversões de ácido acético, com razão H_2/CO_2 variando entre 0,5 e 3,5. O efeito da adição dos promotores proporcionou menor desativação catalítica pela diminuição do coque formado. Os efeitos de perda de atividade foram explorados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). A inclusão de promotores melhorou substancialmente a resistência térmica e durabilidade dos catalisadores de níquel, sem comprometimento significativo da produtividade de hidrogênio e conversão.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. FONTES DE ENERGIA	4
2.1.1. <i>Petróleo e derivados</i>	4
2.1.2. <i>Gás natural</i>	4
2.1.3. <i>Carvão mineral e coque</i>	5
2.1.4. <i>Nuclear</i>	5
2.1.5. <i>Hidráulica</i>	5
2.1.6. <i>Biomassa</i>	6
2.1.7. <i>Demais fontes de energia renovável estabelecidas</i>	7
2.2. FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA: O HIDROGÊNIO	7
2.2.1. <i>Síntese</i>	7
2.2.2. <i>Aplicações como insumo</i>	8
2.2.3. <i>Aplicações como fonte de energia</i>	8
2.3. PRODUÇÃO DE BIOMASSA NO BRASIL.....	9
2.4. BIO-ÓLEO	10
2.4.1. <i>Características</i>	10
2.4.2. <i>Obtenção: pirólise da biomassa</i>	12
2.4.3. <i>Processo de leito fluidizado circulante (BRIDGWATER, 2011)</i>	13
2.5. REFORMA A VAPOR	15
2.5.1. <i>Reforma a vapor do gás natural (BRASIL et al., 2012)</i>	16
2.5.2. <i>Reforma a vapor do bio-óleo</i>	17
2.6. MÉTODOS DE SÍNTESE DE CATALISADORES	19
2.6.1. <i>Reação em estado sólido</i>	19
2.6.2. <i>Precipitação e coprecipitação</i>	19
2.6.3. <i>Impregnação</i>	20
2.6.4. <i>Alcoóxidos</i>	20
2.6.5. <i>Método da combustão</i>	21

3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES	22
3.1.1. Planejamento.....	22
3.1.2. Prática.....	25
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	25
3.2.1. Difração de raios-X (DRX)	25
3.2.2. Redução à temperatura programada (TPR)	26
3.3. TESTES CATALÍTICOS	26
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES USADOS	29
3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	29
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. TEMPERATURA DE CHAMA	32
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	36
4.2.1. Difração de raios-X (DRX)	36
4.2.2. Redução à temperatura programada (TPR)	39
4.3. TESTES CATALÍTICOS	43
4.3.1. Testes de Atividade.....	43
4.3.2. Testes de Estabilidade	51
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES USADOS	54
4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.4.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	57
5. CONCLUSÕES	59
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
7. ANEXO	63
7.1. CÁLCULO DAS MASSAS UTILIZADAS DURANTE OS PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE DOS CATALISADORES ..	63
7.2. EXECUÇÃO DA ANÁLISE DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	67

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - AMOSTRA DE BIO-ÓLEO (TREEHUGGER, 2012).....	2
FIGURA 2.1 – FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA COM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE. ADAPTADO E TRADUZIDO DO TRABALHO DE BRIDGWATER (BRIDGWATER, 2011).....	14
FIGURA 2.2 - CONVERSÃO DE DIVERSOS COMPOSTOS MODELO DO BIO-ÓLEO APÓS REFORMA A VAPOR. (■) ÁCIDO ACÉTICO; (▲) ETILENO GLICOL; (●) ACETONA; (◇) ACETATO DE ETILA; (◆) M-XILENO E (○) GLICOSE (HU E LU, 2009).....	18
FIGURA 3.1 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X.	26
FIGURA 3.2 – UNIDADE LABORATORIAL DE REFORMA A VAPOR UTILIZADA.....	27
FIGURA 3.3 – CROMATÓGRAFO SHIMADZU.	28
FIGURA 3.4 – HPLC SHIMADZU PROMINENCE.	29
FIGURA 3.5 – EQUIPAMENTO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.	30
FIGURA 3.6 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.	31
FIGURA 4.1 - CURVAS DE COMBUSTÃO DAS AMOSTRAS: (■) Ni ₂ CAU100; (●) Ni ₂ CAU50; (▲) Ni ₂ CAU25.	33
FIGURA 4.2 – CURVAS DE COMBUSTÃO DAS AMOSTRAS: (■) Ni ₄ CAU100; (●) Ni ₄ CAU50; (▲) Ni ₄ CAU25.	34
FIGURA 4.3 - CURVAS DE COMBUSTÃO DAS AMOSTRAS: (■) Ni ₂ MgU100; (●) Ni ₂ MgU50; (▲) Ni ₂ MgU25.....	35
FIGURA 4.4 - CURVAS DE COMBUSTÃO DAS AMOSTRAS: (■) Ni ₄ MgU100; (●) Ni ₄ MgU50; (▲) Ni ₄ MgU25.....	35
FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS: Ni ₂ CAU100, Ni ₂ CAU50 E Ni ₂ CAU25.....	37
FIGURA 4.6 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS: Ni ₄ CAU100, Ni ₄ CAU50 E Ni ₄ CAU25.....	38
FIGURA 4.7 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS: Ni ₂ MgU100, Ni ₂ MgU50 E Ni ₂ MgU25.	39
FIGURA 4.8 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS: Ni ₄ MgU100, Ni ₄ MgU50 E Ni ₄ MgU25.	39
FIGURA 4.9 - GRÁFICOS DE TPR: Ni ₂ CAU100, Ni ₂ CAU50 E Ni ₂ CAU25.	40
FIGURA 4.10 - GRÁFICOS DE TPR: Ni ₄ CAU100, Ni ₄ CAU50 E Ni ₄ CAU25.	40
FIGURA 4.11 - GRÁFICOS DE TPR: Ni ₂ MgU100, Ni ₂ MgU50 E Ni ₂ MgU25.	40
FIGURA 4.12 - GRÁFICOS DE TPR: Ni ₄ MgU100, Ni ₄ MgU50 E Ni ₄ MgU25.	40
FIGURA 4.13 - TESTE COM NiAlU100: FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 1000°C.	44

FIGURA 4.14 – TESTE COM Ni ₂ CAU ₂₅ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 1000°C.....	45
FIGURA 4.15 - TESTE COM Ni ₂ CAU ₅₀ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 1000°C (A); 730°C (B).....	46
FIGURA 4.16 – TESTE COM Ni ₂ CAU ₁₀₀ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 1000°C.....	46
FIGURA 4.17 - TESTE COM Ni ₄ CAU ₁₀₀ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 747°C.....	47
FIGURA 4.18 - TESTE COM Ni ₄ CAU ₅₀ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 710°C.....	48
FIGURA 4.19 - TESTE COM Ni ₄ CAU ₂₅ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 708°C.....	48
FIGURA 4.20 - TESTE COM Ni ₄ MgU ₅₀ : FORMAÇÃO DE (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; E (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 734°C.....	49
FIGURA 4.21 – RAZÃO H ₂ /CO ₂ DE TODOS OS TESTES CATALÍTICOS. (*) CATALISADORES COM TEMPERATURA DE REDUÇÃO NÃO CORRESPONDENTE AO RESULTADO DE TPR.	50
FIGURA 4.22 - TESTE DE ESTABILIDADE A 450°C COM O CATALISADOR NiALU ₁₀₀ ; (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 1000°C.....	51
FIGURA 4.23 - TESTE DE ESTABILIDADE A 450°C COM O CATALISADOR Ni ₄ CAU ₅₀ ; (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 710°C.....	52
FIGURA 4.24 - TESTE DE ESTABILIDADE A 450°C COM O CATALISADOR Ni ₄ MgU ₅₀ ; (●) H ₂ ; (○) CO; (■) CH ₄ ; (□) CO ₂ ; (◆) CONVERSÃO. TEMPERATURA DE REDUÇÃO: 734°C.....	53
FIGURA 4.25 – MICROGRAFIAS DO RESÍDUO DO CATALISADOR Ni ₄ CAU ₅₀	54
FIGURA 4.26 – MICROGRAFIAS DO RESÍDUO DO CATALISADOR Ni ₄ MgU ₅₀	55
FIGURA 4.27 – MICROGRAFIAS DO RESÍDUO DO CATALISADOR NiALU ₁₀₀	56
FIGURA 4.28 – PERDA DE MASSA DOS CATALISADORES APÓS O TESTE DE RESISTÊNCIA.	57

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – PRODUÇÃO NACIONAL DE PRODUTOS AGRÍCOLAS (IBGE, 2012).	9
TABELA 2.2 – PROPRIEDADES TÍPICAS DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A PARTIR DE DERIVADOS DE MADEIRA (BRIDGWATER, 2011).	10
TABELA 2.3 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO DE CASCA DE ARROZ (YAN ET AL., 2010)..	11
TABELA 2.4 – COMPOSIÇÃO DE BIO-ÓLEO DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS (DYNAMOTIVE, 2001).	11
TABELA 2.5 – TIPOS DE PIRÓLISE DE BIOMASSA (BULUSHEV E ROSS, 2011).	12
TABELA 3.1 – FORMULAÇÃO DOS CATALISADORES.....	23
TABELA 3.2 – FORMULAÇÃO DOS NANOCATALISADORES DE NÍQUEL, SÉRIE COM CÁLCIO COMO PROMOTOR.	24
TABELA 3.3 – FORMULAÇÃO DOS NANOCATALISADORES DE NÍQUEL, SÉRIE COM MAGNÉSIO COMO PROMOTOR.	24
TABELA 3.4 – FORMULAÇÃO DO CATALISADOR ALUMINATO DE NÍQUEL SEM PROMOTORES.....	24
TABELA 4.1 – TEMPERATURAS MÁXIMAS DE REDUÇÃO.....	41
TABELA 4.2 – GRAUS DE REDUÇÃO E CONSUMOS DE HIDROGÊNIO.....	42
TABELA 4.3 – FORMAÇÃO COMPARADA DE COQUE.....	58
TABELA 7.1 - MASSAS UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS CATALISADORES.....	67

NOMENCLATURA

CODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES

Código	Fórmula mínima	Quantidade de ureia
Ni2CaU100		Estequiométrica
Ni2CaU50	$Ni_{0,67}Ca_{0,33}Al_2O_4$	50% da estequiométrica
Ni2CaU25		25% da estequiométrica
Ni4CaU100		Estequiométrica
Ni4CaU50	$Ni_{0,80}Ca_{0,20}Al_2O_4$	50% da estequiométrica
Ni4CaU25		25% da estequiométrica
Ni2MgU100		Estequiométrica
Ni2MgU50	$Ni_{0,67}Mg_{0,33}Al_2O_4$	50% da estequiométrica
Ni2MgU25		25% da estequiométrica
Ni4MgU100		Estequiométrica
Ni4MgU50	$Ni_{0,80}Mg_{0,20}Al_2O_4$	50% da estequiométrica
Ni4MgU25		25% da estequiométrica
NiAlU100	$NiAl_2O_4$	Estequiométrica

ABREVIações E SIGLAS

DRX Difração de Raios-X

EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês *Energy-dispersive Spectroscopy*

HPLC Cromatografia Líquida de Alto Desempenho, do inglês *High-performance liquid chromatography*

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica, do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TCD	Detector de Condutividade Térmica, do inglês <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TPR	Redução à Temperatura Programada, do inglês <i>Temperature Programmed Reduction</i>

1. INTRODUÇÃO

A energia é uma necessidade comum e vital a todos os seres humanos do século XXI. Seja ela na forma de energia elétrica ou energia cinética, oriunda dos motores a combustão interna, é ela que impulsiona as nossas necessidades mais básicas, como o uso de eletrodomésticos, internet, telecomunicação, iluminação, locomoção e escoamento de bens através de automóveis, embarcações e aeronaves e produção em larga escala de produtos de consumo. Um mundo sem as fontes de energia atuais se restringiria a processos de fabricação manuais, transporte com tração animal e fogo como fonte de calor e iluminação.

O mundo é fortemente dependente da energia obtida de combustíveis fósseis. Esse tipo de fonte possui a problemática da geração de gases do efeito estufa e do futuro esgotamento das reservas disponíveis. Com o contínuo crescimento populacional e aumento do consumo ainda temos, além do aumento da demanda energética, o aumento na geração de resíduos sólidos.

A utilização dos resíduos sólidos urbanos para geração de energia não só constitui uma nova fonte, mas também uma solução para a diminuição do volume destinado a se acumular em aterros. Existem pesquisas em andamento para a viabilização comercial da produção de metano a partir da fase orgânica em decomposição do lixo doméstico. Outros grupos como o de Tandler et al. (2005) exploram a pirólise dos resíduos na ausência de oxigênio com chama de plasma. Este processo poderia, além de gerar excedente de energia com o poder calorífico da carga, produzir matérias-primas importantes como o gás de síntese.

Outro tipo de resíduo chama a atenção: o resíduo dos produtos agrícolas. De origem doméstica, agropecuária ou industrial, pode causar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde pública se descartado de modo inadequado. Um grande exemplo é o caso da cana-de-açúcar. Segundo a EMBRAPA (2012), estima-se que 175 milhões de toneladas de bagaço e palhas secas foram produzidas em 2010, considerando dados da Companhia Nacional de Abastecimento. É difícil estimar o total de resíduos agropecuários produzidos no país, mas acredita-se que o número seja da ordem de um bilhão de toneladas por ano.

O destaque para a biomassa fica por conta de seu potencial energético representado pela energia química que foi produzida pela fotossíntese. Mas, por restrições logísticas e

econômicas, utilizar este potencial energético só é possível nas regiões onde os resíduos são gerados, utilizando a combustão para geração de energia. De forma a aproveitar melhor esse potencial, necessita-se transformar a biomassa em uma forma com maior densidade energética e maior valor agregado, melhorando assim a logística de sua distribuição. Para tal, dois processos são adequados: a gaseificação ou a pirólise rápida. Com eles é possível converter os resíduos agrícolas em gás de síntese e bio-óleo, com possibilidade de conversão não só em energia, mas também em produtos químicos. Ao bio-óleo destaca-se a melhora no transporte e armazenamento para melhor distribuição no país.

Segundo Bridgwater (2011) o bio-óleo é um líquido marrom escuro viscoso, como mostra a Figura 1.1, que se assemelha com a biomassa em composição elementar. É composto por uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos oxigenados com uma proporção apreciável de água oriunda da umidade original e dos produtos de reação. Coque também pode estar presente. Também é conhecido como óleo de pirólise.



Figura 1.1 - Amostra de bio-óleo (TREEHUGGER, 2012).

O bio-óleo é formado pela pirólise rápida da biomassa. Este é um processo de decomposição térmica conduzido na ausência de oxigênio. Quando executado com temperaturas menores e tempos de residência longos é favorecida a conversão da biomassa a carvão vegetal. Altas temperaturas e tempos de residência longos favorecem a formação de gás de síntese. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são adequados

à produção de fase líquida. Três produtos sempre são formados: coque, bio-óleo e gás de síntese. A proporção entre eles pode variar numa ampla faixa, dependendo das condições de processo.

O principal uso do bio-óleo no momento é como combustível para geração de energia através da combustão em unidades termoelétricas. Algumas características, porém, impedem que ele seja misturado diretamente a outros combustíveis automotivos. São elas: composição com alto teor de compostos oxigenados, alta reatividade e principalmente poder calorífico superior de 17 MJ (BRIGDWATER, 2011), 62% menor que o do diesel de petróleo que possui aproximadamente 44,8 MJ (SOARES et al., 2000). A produção de hidrogênio e gás de síntese através da sua reforma a vapor é uma alternativa de utilização mais nobre. Este método consiste de uma reação com auxílio de catalisadores entre o bio-óleo e o vapor d'água, em altas temperaturas. O grande entrave para a aplicação comercial da reforma a vapor do bio-óleo são os problemas de desativação do catalisador.

Os objetivos deste trabalho são:

- Desenvolvimento de nanocatalisadores a base de níquel com estrutura espinélio dopados com cálcio ou magnésio para serem aplicados na reforma do bio-óleo;
- Obtenção de nanopartículas de níquel dispersas e resistentes ao processo de sinterização e coqueamento para a reação de reforma do bio-óleo a fim de se desenvolver rotas reacionais, através da utilização de compostos modelo, utilizando técnicas de caracterizações antes e após as reações;
- Inclusão dos promotores cálcio e magnésio na estrutura do catalisador de reforma a vapor já pesquisado (RIBEIRO et al., 2010) aluminato de níquel, como alternativa para minimizar os efeitos de desativação catalítica por sinterização térmica e deposição de coque, já que os íons desses elementos atuam diminuindo a acidez dos íons aluminato do suporte, responsável por catalisar as reações de formação de coque;
- Produção dos catalisadores pelo método da combustão utilizando diferentes razões combustível/oxidante. As reações de reforma foram conduzidas utilizando ácido acético como composto modelo do bio-óleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fontes de Energia

Existem diversas fontes de energia. Elas são capazes de gerar energia elétrica ou cinética, que podem ser interconvertidas de acordo com a necessidade. Podemos classificá-las como renováveis ou esgotáveis. As fontes esgotáveis possuem estoques na natureza que não têm a possibilidade de reabastecimento e terminarão esgotadas com o avanço da exploração. Já as fontes renováveis oferecem a possibilidade de reabastecimento, seja por ação do homem ou pela própria natureza. Em um mundo cada vez mais populoso e com recursos naturais se esgotando fica cada vez mais necessária a busca por fontes alternativas de energia, preferencialmente pelas renováveis. A seguir serão descritas as diversas fontes de energia estabelecidas ao longo do globo, citando dados estatísticos referentes ao nosso país obtidos do Balanço Energético Nacional emitido pela EPE (BEN, 2011).

2.1.1. Petróleo e derivados

A mais utilizada das fontes, responsável por 42,9% (BEN, 2011) da oferta interna brasileira de energia em 2011. O petróleo é uma fonte não renovável, produto da decomposição de matéria orgânica fossilizada em determinadas condições de temperatura e pressão. Dele, através dos processos de refino, são obtidos derivados como o diesel, o querosene de aviação e a gasolina, que são os principais combustíveis utilizados nos motores a combustão interna para a obtenção de energia cinética nos mais diversos meios de transporte. Em alguns lugares do mundo o diesel é utilizado como combustível em termoelétricas para a geração de energia elétrica.

2.1.2. Gás natural

Encontrado em depósitos subterrâneos com condições semelhantes dos que se encontram petróleo e também em reservas de petróleo como gás associado, o gás natural é

também uma fonte não renovável, composto de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de 1 a 5 carbonos em fase gasosa, além de alguns contaminantes, tendo 70% de metano em volume, seu principal constituinte (BRASIL et al., 2012).

Ele é responsável por 7,5% (BEN, 2011) da oferta interna de energia brasileira. É utilizado como combustível em automóveis, no consumo doméstico para aquecimento e cocção alimentar e também como combustível para termoelétricas.

2.1.3. Carvão mineral e coque

Fonte pouco utilizada no Brasil, participando com 6,6% (BEN, 2011) da oferta interna de energia, o carvão mineral é uma rocha sedimentar combustível composta principalmente por carbono, sendo uma fonte de energia explorável esgotável. O coque é um combustível derivado da hulha, um tipo de carvão mineral.

Fortemente poluidor, o carvão é utilizado principalmente como combustível para termoelétricas. Em outros países, como a China, é a principal fonte de energia devido a sua abundância.

2.1.4. Nuclear

Tem participação modesta em nosso país, mas com importância significativa em outros com carência de outras fontes. É uma fonte não renovável, utiliza como combustível o octóxido de triurânio para gerar calor de uma forma controlada que por fim será transformado em energia elétrica em um turbogerador.

É uma forma de energia limpa, pois não há emissões para a atmosfera. Porém apresenta problemas como o custo elevado e a disposição final dos resíduos sólidos.

2.1.5. Hidráulica

É a maior fonte de energia elétrica do nosso país, correspondendo a cerca de 70% (BEN, 2011) da produção. Porém, quando comparada com todas as fontes de energia, que inclui produção de energia elétrica e energia de combustíveis rodoviários, navais e

aeroviários, corresponde a 14,1% (BEN, 2011) da matriz energética brasileira. É uma fonte renovável, já que o reabastecimento depende das chuvas, e também não há emissões de gases poluentes. As águas de um rio são represadas, sendo direcionadas a passar por turbogeradores que utilizam a pressão hidrostática da água retida para gerar energia elétrica.

As desvantagens ficam por conta dos impactos ambientais no momento da construção, pois gera uma larga área alagada que pode destruir fauna e flora e desabrigar pessoas.

2.1.6. Biomassa

É uma fonte de energia renovável bem estabelecida e em crescimento em nosso país. Com a biomassa podemos produzir dois combustíveis para uso em automóveis: o etanol e o biodiesel. Ainda podemos utilizá-la para produzir biogás ou simplesmente destinar resíduos de biomassa para queima direta e produção de calor. Outras formas de obter energia através da biomassa estão em fase de pesquisa.

Produzido através da fermentação alcoólica do caldo de cana de açúcar no Brasil, o álcool etílico é usado como combustível para automóveis. Possui como vantagens a tecnologia de produção já bem conhecida e os custos competitivos com outras fontes. Porém não possui vantagens em termos de eficiência energética e emissão de poluentes. Países como os Estados Unidos começaram a investir na sua utilização para substituir combustíveis de fontes não renováveis, utilizando milho como matéria prima.

O Brasil começou a produzir o biodiesel, um biocombustível que pode ser produzido a partir de uma grande gama de matérias primas, como a soja, a palma, a gordura animal e até óleo vegetal residual, desde que o produto final esteja dentro das especificações ditadas pela ANP. Atualmente o biodiesel é comercializado em nosso país misturado ao diesel de petróleo numa concentração de no mínimo de 5% em volume. Algumas empresas já comercializam misturas contendo 20% em volume. Espera-se que em 2013 esta exigência suba para 7% (ANP, 2012).

2.1.7. Demais fontes de energia renovável estabelecidas

Infelizmente a participação dessas fontes é baixa, correspondendo a 2,9% (BEN, 2011) da oferta de energia interna brasileira. Geralmente as desvantagens ficam por conta do alto custo de investimento inicial, fontes intermitentes e distribuição desigual.

Dentre elas podemos destacar: a eólica, que converte a energia cinética dos ventos em energia elétrica, a maremotriz, que converte a energia cinética das ondas do mar também em energia elétrica, a solar, que utiliza as radiações emitidas por nossa estrela, a geotérmica, que utiliza o calor de rochas subterrâneas para aquecer vapor d'água para impulsionar turbogeradores.

2.2. Fonte de Energia Alternativa: o Hidrogênio

O hidrogênio vem sendo considerado uma fonte de energia limpa. Ele pode ser utilizado de diversas maneiras para gerar energia e todas elas têm uma vantagem em comum: a emissão zero de poluentes durante o uso, e possibilidade de controle das emissões durante os processos de síntese.

2.2.1. Síntese

Ele é produzido industrialmente a partir da reação de reforma a vapor do gás natural, um processo com tecnologia já bem conhecida e de baixo custo, mas com a desvantagem de utilizar matéria-prima de origem fóssil e esgotável. Outras formas de produção, como a explorada neste trabalho, estão em fase de desenvolvimento para aplicação comercial. Mais adiante será discutido como o hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes renováveis como o resíduo de biomassa, utilizando como intermediário o produto de sua pirólise rápida, o bio-óleo.

2.2.2. Aplicações como insumo

O hidrogênio é utilizado principalmente na indústria do petróleo, na etapa de refino. Com ele é possível executar os diversos tipos de hidrotratamento: saturação das olefinas, hidrodessaromatização, hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrodessoxigenação, hidrocraqueamento, hidrodessmetalização e hidroisodesparafinação (BRASIL et al., 2012).

Há também o uso na indústria de produção de amônia, principal matéria-prima para a produção de fertilizantes nitrogenados, além da indústria alimentícia para a hidrogenação de gordura vegetal na produção de margarina.

2.2.3. Aplicações como fonte de energia

Enquanto fonte de energia, porém, o uso do hidrogênio ainda está em fase experimental. Existem duas tecnologias que estão sendo pesquisadas: a combustão e a célula a combustível.

Uma das formas de gerar energia com o hidrogênio é através da sua utilização como combustível para motores a combustão interna, do mesmo modo como são utilizados os combustíveis de origem petrolífera. A tecnologia desses equipamentos já é bem consolidada e adaptá-los para o hidrogênio não seria um problema. O grande entrave fica por conta do armazenamento e do transporte do hidrogênio, fatores que têm sido alvo de inúmeras pesquisas. Uma desvantagem dessa forma de geração de energia é inerente a todos os motores de combustão interna: a baixa eficiência energética, que fica em torno dos 25%. Isto significa que os demais 75% de energia produzida são perdidos na forma de calor.

Outra maneira de produzir energia com o hidrogênio é através das células a combustível, que são dispositivos capazes de converter a energia química contida em combustíveis diretamente em eletricidade e calor. Um dos combustíveis que pode ser utilizado é o hidrogênio, com a vantagem de gerar somente vapor d'água como subproduto. As células a combustível possuem como principal vantagem a alta eficiência energética, em torno de 60%, e como desvantagem o alto custo de construção, por utilizar materiais nobres como a platina. Elas também apresentam durabilidade superior quando comparadas aos motores a combustão interna.

2.3. Produção de Biomassa no Brasil

Em nosso país temos uma enorme produção de biomassa. A maioria é decorrente das lavouras de cana-de-açúcar, que pode ser destinada ao setor energético para a produção de etanol combustível, ou alimentício para a produção de açúcar. Os demais são para a produção de alimentos, tecidos (algodão) e cosméticos (mamona).

Foram 930.444.015 toneladas de produtos agrícolas produzidos em 2011, dentre os que o IBGE acompanhou. Pode-se conferir a participação de cada um na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Produção nacional de produtos agrícolas (IBGE, 2012).

Produtos agrícolas	Produção em 2011 (t)	Fração do total (%)
Algodão herbáceo (em caroço)	5.058.763	0,54
Amendoim (em casca)	256.057	0,03
Arroz (em casca)	13.444.425	1,44
Aveia (em grão)	349.651	0,04
Batata-inglesa	3.894.750	0,42
Cacau (em amêndoa)	245.448	0,03
Café (em grão)	2.658.049	0,29
Cana-de-açúcar	715.143.562	76,86
Cebola	1.355.981	0,15
Cevada	303.748	0,03
Feijão (em grão)	3.500.373	0,38
Laranja	19.831.787	2,13
Mamona	115.274	0,01
Mandioca	25.329.667	2,72
Milho (em grão)	56.272.440	6,05
Soja (em grão)	74.941.773	8,05
Sorgo (em grão)	1.909.187	0,21
Trigo (em grão)	5.695.468	0,61
Triticale (em grão)	137.612	0,01
Total	930.444.015	100

Todo este montante, por sua vez, é responsável por uma quantidade ainda maior de resíduos de biomassa gerados. Dados oficiais são difíceis de serem coletados, mas estima-se que a quantidade seja da ordem de um bilhão de toneladas (EMBRAPA, 2011). Com esse volume, e sabendo do potencial energético que há neste tipo de material, fica clara a

necessidade de pesquisar meios de utilizar estes resíduos para algo em benefício para a sociedade, ao invés de simplesmente descartá-los.

2.4. Bio-óleo

2.4.1. Características

O bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias que inclui ácidos, aldeídos, açúcares, furanos, derivados de carboidratos, compostos fenólicos, aromáticos, derivados de lignina, entre outros (RIOCHE et al., 2005). Pode ser produzido de qualquer fonte de biomassa, mas dependendo de sua origem ele pode apresentar composições diferentes. Na Tabela 2.2 verificam-se as propriedades de um bio-óleo produzido de derivados de madeira.

Tabela 2.2 – Propriedades típicas de bio-óleo produzido a partir de derivados de madeira (BRIDGWATER, 2011).

Propriedade	Valor típico
Umidade	25%
pH	2,5
Densidade relativa	1,20
Análise elementar (% massa)	
C	56%
H	6%
O	38%
N	0 – 0,1%
Poder calorífico superior	17 MJ/Kg
Viscosidade (40°C e 25% de umidade)	40 – 100 mPa.s
Sólidos (carvão)	0,1%
Resíduo de destilação a vácuo	Acima de 50%

Quando bio-óleo é produzido a partir de casca de arroz, sua composição elementar fica como descrita na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Composição elementar de bio-óleo produzido de casca de arroz (YAN et al., 2010).

Composição elementar (% massa)	C	H	O	N	S
Bio-óleo	31,7	8,4	59,8	0,126	0,054
Fase hidrofílica	52,4	4,7	42,8	0,096	0,037
Fase hidrofóbica	49,4	6,1	44,3	0,132	0,061

Por fim, serão exemplificadas as quantidades de algumas substâncias presentes em bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar e pinheiro na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Composição de bio-óleo de diferentes matérias-primas (DYNAMOTIVE, 2001).

Compostos	Composição (% peso)		
	Bagaço de cana	Pinheiro (53% madeira; 43% casca)	Pinheiro (100% madeira)
Água	20,8	24,3	23,3
Lignina	23,5	24,9	24,7
Callobiosan	-	1,9	2,3
Glioxan	2,2	1,9	2,3
Hidroxiacetaldeído	10,2	10,2	9,4
Levoglucoza	3,0	6,3	7,3
Formaldeído	3,4	3,0	3,4
Ácido fórmico	5,7	3,7	4,6
Ácido acético	6,6	4,2	4,5
Acetol	5,8	4,8	6,6

Como o bio-óleo é uma mistura muito complexa de compostos orgânicos, o estudo de reações que o envolvem, principalmente na pesquisa de catalisadores, é feito com o auxílio de substâncias modelo que o representam. O uso de compostos modelo permite ao pesquisador avaliar as diversas variáveis de processo no desempenho dos catalisadores sem a interferência dos contaminantes que podem estar presentes na mistura complexa.

Hu e Lu (2009) descrevem como compostos modelo para o estudo da reforma a vapor do bio-óleo o ácido acético, etileno glicol, acetona, acetato de etila, m-xileno e glicose. Em seu estudo, complementa dizendo que estas substâncias são as principais representantes, presentes em maior quantidade. Rioche et al. (2005) realizaram seu trabalho baseado nos compostos modelo ácido acético, fenol, acetona e etanol. Sabe-se que

o ácido acético é a substância presente em maior quantidade na fase hidrofílica do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, portando foi o modelo escolhido para a exploração de novos catalisadores para a reforma a vapor do bio-óleo.

2.4.2. Obtenção: pirólise da biomassa

O bio-óleo é um dos produtos do processo de pirólise não-catalítica da biomassa na ausência de ar. Durante o aquecimento da biomassa, gás, líquido e coque são formados em proporções que dependem do modo como foi feita a pirólise e do tipo de sistema de pirólise utilizado. Em temperaturas menores os carboidratos despolimerizam para formar unidades menores. A desidratação ocorre por volta dos 300°C, levando à formação de polímeros insaturados e coque. Em temperaturas maiores há ruptura extensiva de ligações C–C e C–H, originando compostos oxigenados com dois a quatro carbonos e os produtos de gaseificação CO, CO₂, H₂ e CH₄.

Bulushev e Ross (2011) classificaram os diferentes modos de pirólise como mostra a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Tipos de pirólise de biomassa (BULUSHEV E ROSS, 2011).

Processo de pirólise	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Rendimento		
			Bio-óleo	Coque	Gases
Lenta	400	Muito longo	30 (70% água)	35	35
Intermediária	500	Moderado (10 a 20 s)	50 (50% água)	25	25
Rápida	500	Curto (menor que 2 s)	75 (25% água)	12	13
Gaseificação	800	Longo	5	10	85

Todos os produtos da pirólise da biomassa têm valor agregado e podem ser utilizados. O mais interessante deles é o bio-óleo, que é o que possui o maior número de aplicações. Os maiores rendimentos neste líquido, de 70% a 80%, são alcançados em condições otimizadas de pirólise rápida. Vale observar que ele pode conter até 25% de água. A pirólise lenta confere quantidades de água consideravelmente maiores. Em temperaturas menores com maiores tempos de residência, o rendimento em bio-óleo diminui enquanto coque é formado em maiores quantidades. Altas temperaturas levam à formação de gases. O processo de pirólise da biomassa pode seguir um mecanismo radicalar ou catalítico.

Diferentes sais e ácidos presentes na biomassa e formados durante a pirólise podem afetar as reações que ocorrem em maiores temperaturas.

Para executar um processo de pirólise rápida deve-se atentar para alguns requisitos (BRIGDWATER, 2011):

- As altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface reativa da partícula de biomassa requerem um material que esteja finamente dividido, tipicamente com diâmetro de partícula menor que 3 mm, já que a biomassa tem baixa condutividade térmica;
- A umidade da biomassa alimentada deve ser reduzida a menos de 10% para minimizar a presença de água no óleo de pirólise produzido;
- A temperatura de reação precisa ser cuidadosamente controlada em 500°C para maximizar o rendimento em líquidos para a maioria dos tipos de biomassa;
- O tempo de residência deve ser curto para os vapores quentes, tipicamente menor que 2 s para minimizar as reações secundárias;
- O coque formado deve ser rapidamente removido para minimizar o craqueamento dos vapores;
- O processo necessita de resfriamento rápido dos vapores na corrente de saída para obter o bio-óleo.

Como a pirólise rápida ocorre em poucos segundos, os fenômenos de transferência de calor e massa, mudança de fase e cinética química são os de maior influência. A questão crítica é levar as partículas reagentes de biomassa à temperatura ótima do processo e minimizar a exposição a temperaturas menores que favorecem a formação de coque. Vários processos foram propostos para atender a estes desafios. Um deles será descrito a seguir, o de leito fluidizado circulante.

2.4.3. Processo de leito fluidizado circulante (BRIGDWATER, 2011)

Os reatores de leito fluidizado têm as vantagens da tecnologia já bem conhecida com construção e operação simples, bom controle térmico e transferência de calor muito

eficiente para as partículas de biomassa ascendentes. O tempo de residência para o coque gerado é o mesmo que os dos vapores e gases, com o coque submetido a maior atrito em virtude das grandes velocidades de passagem dos gases. Isto pode levar a quantidades maiores de coque no bio-óleo coletado, a menos que uma remoção mais extensiva seja incluída. Um fluxograma típico é como o mostrado a seguir na Figura 2.1.

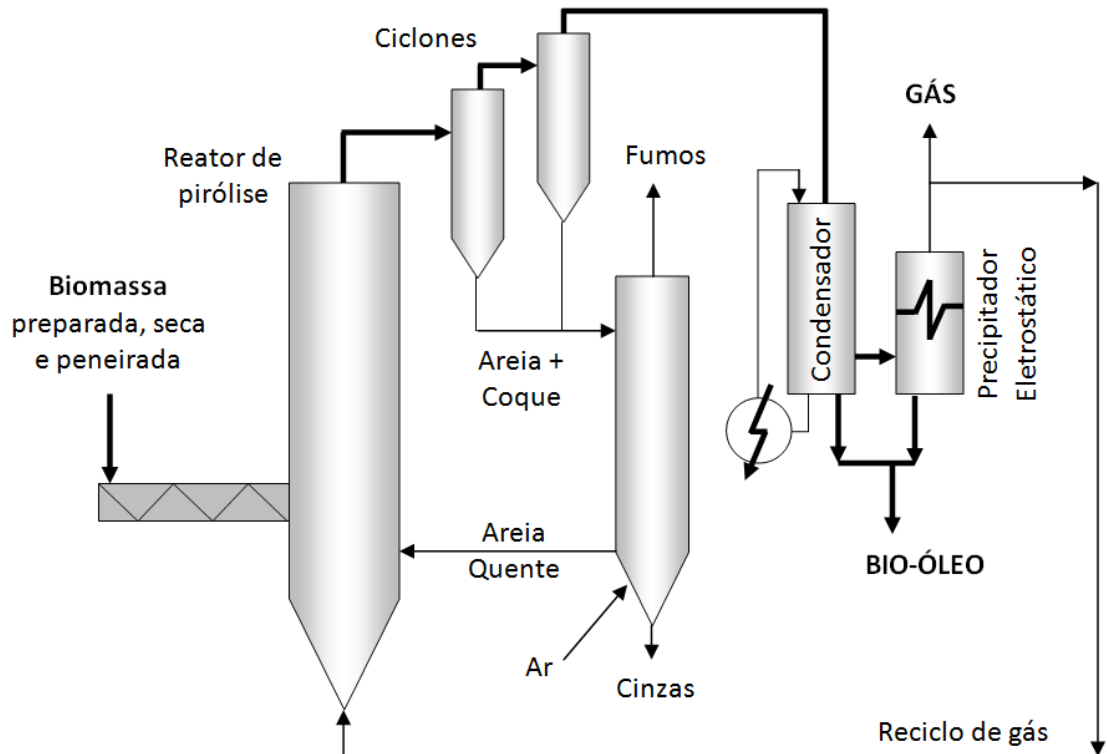


Figura 2.1 – Fluxograma de um processo de pirólise rápida com leito fluidizado circulante. Adaptado e traduzido do trabalho de Bridgwater (BRIDGWATER, 2011).

O processo pode ser entendido pela segregação em algumas etapas:

Aquecimento. O fornecimento de calor vem da areia quente recirculante oriunda de um combustor secundário de coque. Ele é similar a um gaseificador de duplo leito fluidizado com a exceção de que a temperatura no reator de pirólise é muito menor que no combustor. O controle no reator secundário deve ser cauteloso para garantir que temperatura, fluxo de calor e escoamento de sólidos correspondam às necessidades do processo e da alimentação.

Queima do coque. Todo o material carbonáceo sólido que é gerado é queimado no reator secundário para reaquecer a areia circulante, que age carregando a energia calorífica necessária para o processo no reator principal. Não há coque produzido disponível a menos que outra fonte de calor seja usada. Se separado, o coque seria obtido como um pó finamente dividido.

Operações de separação. Após sair do reator principal, a corrente contendo vapores e sólidos passa por uma bateria de ciclones que irá separar os materiais com densidades muito diferentes. A corrente de saída de fundo contém os sólidos, uma mistura de areia e coque em pó. Já a que sai no topo contém vapores de bio-óleo e gás de síntese. A corrente de topo é resfriada em um condensador, onde o bio-óleo se liquefaz e é recolhido. A corrente gasosa que sai do condensador ainda contém gotículas de bio-óleo em suspensão que serão forçadas a precipitar num precipitador eletrostático logo adiante. Dele é recolhido mais bio-óleo e sai uma corrente de gás de síntese. Esta corrente é parcialmente reinjetada no reator principal para proporcionar a fluidização, sendo a outra parte exportada.

2.5. Reforma a Vapor

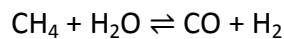
Entende-se por reforma a vapor todo o processo em que vapor d'água é empregado em altas temperaturas para reagir com moléculas orgânicas produzindo hidrogênio. Ela é conduzida com o auxílio de catalisadores em um equipamento chamado reformador. A mais conhecida e utilizada é a reforma a vapor do gás natural (BRASIL et al., 2012), sendo considerada a forma mais econômica para a produção direta e contínua de hidrogênio. Este processo é largamente utilizado em refinarias para a geração de hidrogênio necessário aos diversos hidrotreatamentos. Ele também é empregado para a produção de hidrogênio destinado à produção de amônia.

2.5.1. Reforma a vapor do gás natural (BRASIL et al., 2012)

O processo de reforma a vapor do gás natural pode ser dividido em quatro etapas:

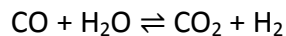
Pré-tratamento da carga. Nesta etapa ocorre a remoção de contaminantes do gás natural que interferem negativamente na eficiência dos catalisadores utilizados nas etapas subsequentes do processo. O contaminante mais comum é o enxofre e para a sua remoção se emprega a hidrodessulfurização.

Reforma a vapor. Etapa mais importante do processo, feita no forno reformador. Nela o hidrogênio é gerado através da reação do vapor d'água com a corrente de hidrocarbonetos, em alta temperatura, na presença de um catalisador, gerando o gás de síntese, CO + H₂. A reação primária que representa esta etapa é descrita para o metano:



O reformador opera a pressões entre 2,0 MPa e 2,5 MPa, e em temperaturas entre 820°C e 880°C. A reação é fortemente endotérmica. Os catalisadores utilizados normalmente são os que têm níquel metálico como fase ativa, disponível comercialmente na forma de óxido de níquel (NiO) suportado em material refratário de aluminato de cálcio, aluminato de magnésio ou α -alumina.

Grande parte do CO presente reage com vapor d'água, ainda no forno reformador, gerando CO₂ e uma quantidade adicional de H₂. Este fenômeno é conhecido como reação de deslocamento, ou conversão *shift*, descrito pela seguinte equação:



Conversão do CO a CO₂. O monóxido de carbono remanescente no efluente da etapa anterior reage com vapor d'água em temperatura mais baixa que a do reformador, também em presença de catalisador, gerando mais CO₂ e H₂. Essa etapa pode ocorrer em um ou dois conversores denominados reatores de deslocamento ou *shift*. Depois dessa unidade pode haver um reator de metanação, onde o CO residual é reconvertido em CH₄, visto que teores altos de CO no hidrogênio produzido podem causar a desativação dos catalisadores dos hidrotratamentos. A reação de metanação nada mais é que a reação de reforma a vapor

invertida, utilizando-se catalisadores à base de níquel e alumina em temperaturas na faixa de 280°C a 320°C.

Purificação do hidrogênio. Separação do hidrogênio produzido dos demais componentes: CO, CO₂, hidrocarbonetos não convertidos e água.

2.5.2. Reforma a vapor do bio-óleo

A reforma a vapor do bio-óleo é uma alternativa sustentável para a produção de hidrogênio, sendo esta a sua maior vantagem na substituição da reforma a vapor do gás natural. As tecnologias necessárias à sua aplicação são similares as dos processos de reforma a vapor já conhecidos. O desafio fica por conta da escolha do catalisador que sofre muito mais com desativação ao lidar com as moléculas orgânicas mais complexas presentes. Os fatores mais comuns da perda de atividade dos catalisadores na reforma são a sinterização térmica e a deposição de coque.

Basagiannis e Verykios (2005 e 2007) relatam o uso de catalisadores típicos de reforma a vapor de outras matérias-primas para aplicação ao bio-óleo. Estes materiais utilizam como fase ativa níquel, rutênio, ródio, platina e paládio, e como suporte o Al₂O₃, La₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃. A maioria desses catalisadores possuem altos custos envolvidos, por utilizarem metais nobres e terras raras em sua composição. O catalisador mais pesquisado é o de níquel suportado em alumina, preparado de diversas maneiras diferentes. Este tipo de catalisador possui alta atividade catalítica e baixo custo, mas peca pela rápida desativação por deposição de material carbonáceo.

As condições ótimas das reações de reforma a vapor dos compostos modelo do bio-óleo são diversas, como mostra a investigação de Hu e Lu (HU e LU, 2009). A pressão utilizada em seus testes foi de 1 atm, a velocidade espacial foi de 10,1 h⁻¹ e a razão vapor carbono foi 6. Foi utilizado catalisador de níquel suportado em alumina, preparado pelo método da impregnação, usando como precursor o Ni(NO₃)₂.6H₂O.

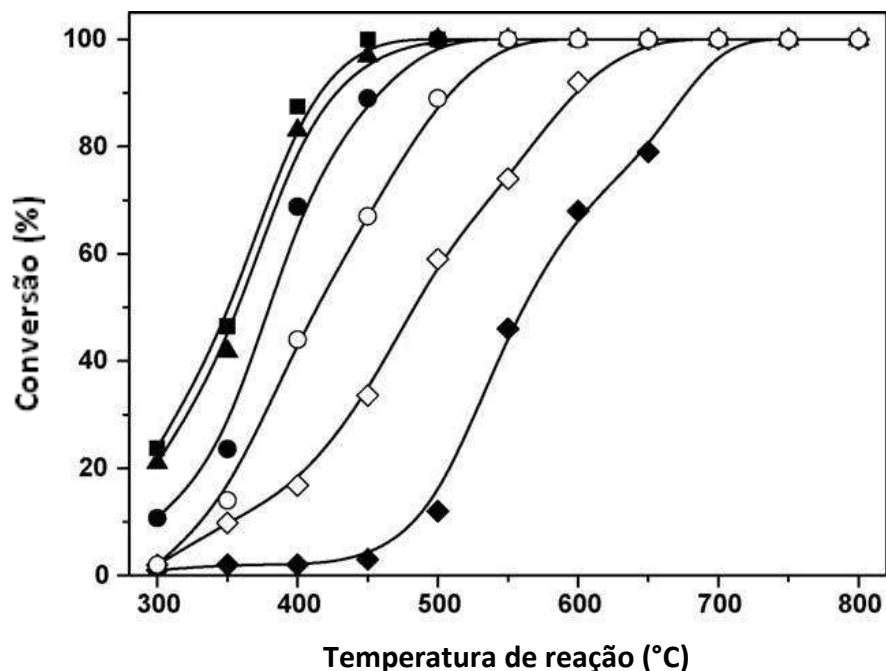


Figura 2.2 - Conversão de diversos compostos modelo do bio-óleo após reforma a vapor. (■) ácido acético; (▲) etileno glicol; (●) acetona; (◊) acetato de etila; (◆) m-xileno e (○) glicose (HU e LU, 2009).

Para garantir a conversão de todos estes compostos presentes no óleo de pirólise sugerem-se temperaturas maiores que 500°C. Serão executados neste trabalho testes com temperaturas desde 400°C até 700°C.

Ao estudo da reforma a vapor do bio-óleo também serão realizados testes de catalisadores com níquel como fase ativa. Mas, de forma a tentar minimizar a sinterização térmica e a deposição de coque, utilizar-se-á cálcio e magnésio como promotores, e como suporte níquel na forma de aluminato. Os promotores escolhidos têm potencial para reduzir a acidez do suporte aluminato, levando à diminuição da desativação por coqueamento.

Aluminatos são sais que contêm oxigênio e alumínio, com ânion na forma $Al_2O_4^{2-}$. Eles possuem alta estabilidade térmica e química, ideais para resistir às condições de um reformador. Catalisadores desse tipo podem ser preparados por diversos métodos, que serão esclarecidos a seguir.

2.6. Métodos de Síntese de Catalisadores

Alguns métodos de síntese são adequados à produção de catalisadores sólidos suportados, como os de aluminato de níquel promovidos de interesse. A maioria desses métodos oferece um catalisador na forma de mistura de óxidos e sais, que necessitarão etapas de calcinação e redução posteriores. A calcinação quase sempre é necessária, pois é a etapa onde são degradados os ânions não interessantes, removidos os restos de solvente e de todo material que pode sofrer combustão presente no catalisador, restando somente os óxidos e sais da fase ativa, do suporte e dos promotores. A redução é necessária para gerar o metal da fase ativa na forma elementar, quando este é requerido para os processos catalíticos na qual o catalisador será empregado.

2.6.1. Reação em estado sólido

É o método mais simples. Consiste em misturar o suporte, geralmente óxidos sólidos e insolúveis, à fase ativa, que também é sólida. A principal característica é a ausência de soluções líquidas. Pode ser feito utilizando-se um equipamento misturador, por exemplo, um moinho de bolas. Após a mistura física realiza-se uma calcinação, onde além da eliminação dos resíduos orgânicos haverá uma reação de formação de novas estruturas cristalinas.

Os catalisadores preparados com esse método ficam com propriedades fortemente dependentes do preparo dos materiais que foram misturados. Assim, dificilmente consegue-se obter um catalisador com alta área superficial, já que as matérias-primas geralmente não foram preparadas com esse objetivo. Para se alcançar rearranjo cristalino são necessárias longas horas de calcinação com altas temperaturas.

2.6.2. Precipitação e coprecipitação

O método da precipitação consiste na obtenção do catalisador a partir da deposição da fase ativa na superfície do suporte, que é insolúvel e está presente no meio, utilizando para tal uma solução aquosa saturada da fase ativa. A esta solução é feita alguma modificação, de temperatura ou pH, que dá início à formação dos cristais.

Os sais dos metais da fase ativa escolhidos precisam ser hidrossolúveis. A escolha preferida são os nitratos. Quando se deseja o preparo de catalisadores promovidos basta que os promotores também sejam solubilizados na solução da fase ativa para que precipitem junto. Neste caso denomina-se o método de co-precipitação.

2.6.3. Impregnação

Similar ao método da precipitação, também é baseado na deposição da fase ativa e dos promotores sobre a superfície do suporte quando ele está imerso em uma solução de um sal do metal da fase ativa. A diferença é que nesse caso a precipitação ocorre devido à remoção do solvente, geralmente água, por evaporação.

2.6.4. Alcoóxidos

É um método pouco usado, mas com propriedades interessantes. Consiste em preparar sais do tipo alcoóxido dos metais da fase ativa, bem como dos promotores e do suporte. Os alcoóxidos são ânions de origem orgânica que rapidamente se decompõem em gases durante a etapa de calcinação, sem a necessidade de nenhum combustível. Esta liberação de gases permite a síntese de um material poroso e com alta área superficial. O catalisador ao final do processo será composto de uma mistura de óxidos e sais.

Os alcoóxidos mais comuns são o metóxido, CH_3O^- , e o etóxido, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, derivados do metanol e etanol, respectivamente. É possível sintetizá-los de várias maneiras que dependem principalmente da reatividade dos precursores, geralmente metais.

Se o metal for reativo, como o sódio, basta misturá-lo ao álcool que o alcoóxido é produzido numa reação exotérmica, liberando hidrogênio.

Em caso de metal pouco reativo ele pode ser produzido por precipitação, caso o seu respectivo alcoóxido seja insolúvel no álcool. Mistura-se um sal solúvel do metal a um sal de alcoóxido recém-preparado, geralmente metóxido ou etóxido de sódio, ambos dissolvidos em uma solução do álcool correspondente isento de água. Dessa forma o alcoóxido do metal é formado e pode ser recolhido por filtração. Ele deve seguir logo para a etapa de calcinação pois este tipo de sal é muito instável e decompõe na presença de umidade.

2.6.5. Método da combustão

Este foi a escolha para a produção dos catalisadores de aluminatos de níquel promovidos do presente trabalho. É um método simples e de baixo custo que permite o preparo de materiais com alta área superficial com excepcional controle sobre o tamanho da partícula do catalisador produzido.

A matéria-prima para este método são os nitratos dos metais que compõem a fase ativa, dos promotores e do suporte do catalisador desejado. Eles são misturados a um combustível, alguma substância orgânica que possa fornecer energia para queima. Essa mistura então é levada a um forno para que seja executada a combustão. Quando atinge certa temperatura, entre 200°C a 500°C, o combustível reage com os nitratos gerando uma súbita liberação de gases que no final deixa uma mistura de óxidos com alta porosidade e boa dispersão dos componentes.

Posteriormente executa-se a etapa de calcinação, que remove os resíduos de combustível e precursores não reagidos, deixando somente o catalisador na forma de óxidos e sais. O controle do tamanho da partícula do catalisador é feito através da quantidade usada de combustível. Quando o combustível é utilizado em quantidades estequiométricas ou maiores, o catalisador fica com partículas maiores. Já ao utilizar quantidades subestequiométricas, partículas menores são geradas. Quanto menor o tamanho de partícula da fase ativa do catalisador tanto maior será o número de sítios ativos disponíveis e conseqüentemente maior será a sua atividade catalítica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos Catalisadores

3.1.1. Planejamento

Foram sintetizados nanocatalisadores de aluminato de níquel promovidos com cálcio ou magnésio utilizando o método da combustão. Esta técnica consiste em levar uma solução aquosa saturada com os nitratos dos metais desejados, o oxidante, com um combustível orgânico até sua ignição. O processo é autossustentado por reações exotérmicas rápidas com aumento de temperatura e grande liberação de gases. Como consequência podem ser obtidos materiais secos, normalmente cristalinos e finamente divididos, além de nanométricos, dependendo das condições de preparo (FUMO et al.,1996).

As propriedades dos reagentes são um fator chave para a compreensão do processo de combustão, bem como a proporção molar entre eles. A ureia foi escolhida como combustível com base nos trabalhos da literatura, dentre os quais destaca-se Silva et al. (2011) que estudaram a síntese de perovskitas com diferentes combustíveis e concluíram que a ureia é o reagente mais favorável ao processo de combustão, proporcionando uma completa queima durante a síntese com a evolução de uma grande quantidade de gases, o que contribui para a formação de materiais de alta porosidade, boa cristalinidade e partículas nanométricas. Em relação às proporções escolhidas teve-se como base o trabalho de Ribeiro et al. (2010) que estudaram a síntese de aluminatos de níquel via método da combustão obtendo materiais de alta área superficial com tamanhos de cristalitos nanométricos em função da razão molar combustível/oxidante utilizada.

Todos os cálculos referentes às quantidades requeridas de reagentes foram feitos com base na reação de combustão para a produção de catalisador de aluminato de níquel sem adição de promotores, utilizando ureia como combustível. A reação, estequiométrica, é representada pela Equação 3.1 (RIBEIRO, 2010):



Os catalisadores sintetizados são uma mistura de aluminato de níquel e aluminato de cálcio ou magnésio, com razão molar M/Ni de 1/2 e 1/4 (onde M pode ser Ca ou Mg). Sendo assim, para fechar o balanço de cargas com os ânions aluminato, têm-se as fórmulas mínimas dos catalisadores, representadas pelo aluminato de níquel e cálcio, ou aluminato de níquel e magnésio descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Formulação dos catalisadores.

Fórmula mínima	Massa molar (g/mol)
Ni_{0,67}Ca_{0,33}Al₂O₄	170,45
Ni_{0,80}Ca_{0,20}Al₂O₄	172,93
Ni_{0,67}Mg_{0,33}Al₂O₄	165,19
Ni_{0,80}Mg_{0,20}Al₂O₄	169,78

A partir da Equação 3.1 foram feitas adaptações para produzir o aluminato de interesse. Assim, pode-se utilizar a Equação 3.2 e Equação 3.3:

Para a fórmula mínima Ni_{0,67}M_{0,33}Al₂O₄ (M = Ca ou Mg):



Para a fórmula mínima Ni_{0,80}M_{0,20}Al₂O₄ (M = Ca ou Mg):



No processo de síntese dos catalisadores foram estudados diferentes razões entre níquel e o promotor. Os promotores foram escolhidos com o objetivo de melhorar a resistência térmica e diminuir a ocorrência de coqueamento durante o uso do catalisador. Além disso, foi avaliada a relação combustível/oxidante, que irá influenciar no tamanho de partícula do catalisador final. A ureia foi utilizada em quantidade estequiométrica, obtida a partir das equações químicas 3.2 e 3.3, e ainda utilizando 50% ou 25% da quantidade de ureia estequiométrica para se obter tamanho de partícula menores.

Para comparação também foi sintetizado o catalisador de aluminato de níquel sem promotores via método da combustão com ureia estequiométrica.

A nomenclatura e planejamento de todos os catalisadores estão descritos nas Tabela 3.2 a Tabela 3.4.

Tabela 3.2 – Formulação dos nanocatalisadores de níquel, série com cálcio como promotor.

Código	Ni2CaU100	Ni2CaU50	Ni2CaU25	Ni4CaU100	Ni4CaU50	Ni4CaU25
Fórmula mínima	$Ni_{0,67}Ca_{0,33}Al_2O_4$			$Ni_{0,80}Ca_{0,20}Al_2O_4$		
Estequiometria da ureia (%)	100	50	25	100	50	25
Fração mássica de Ni (%)	22,95			27,15		
Fração mássica de Ca (%)	7,84			4,63		
Fração mássica de Al (%)	31,65			31,20		

Tabela 3.3 – Formulação dos nanocatalisadores de níquel, série com magnésio como promotor.

Código	Ni2MgU100	Ni2MgU50	Ni2MgU25	Ni4MgU100	Ni4MgU50	Ni4MgU25
Fórmula mínima	$Ni_{0,67}Mg_{0,33}Al_2O_4$			$Ni_{0,80}Mg_{0,20}Al_2O_4$		
Estequiometria da ureia (%)	100	50	25	100	50	25
Fração mássica de Ni (%)	23,69			27,66		
Fração mássica de Mg (%)	4,90			2,86		
Fração mássica de Al (%)	32,66			31,78		

Tabela 3.4 – Formulação do catalisador aluminato de níquel sem promotores.

Código	NiAlU100
Fórmula mínima	$NiAl_2O_4$
Estequiometria da ureia (%)	100
Fração mássica de Ni (%)	33,23
Fração mássica de Al (%)	30,55

3.1.2. Prática

Uma mistura de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) na razão molar desejada foi aquecida a 180°C para remoção de água e em seguida adicionada de ureia (VETEC). A quantidade de ureia foi de 25%, 50% e 100% da quantidade estequiométrica determinada utilizando a química do propelente. A mistura fundida foi introduzida em mufla pré-aquecida a 500°C , onde a reação de combustão ocorreu.

Uma vez realizada a síntese via método da combustão ainda pode haver restos de combustível não reagido, bem como resíduos orgânicos que não tiveram energia suficiente para serem degradados. Com isto, realizou-se o processo de calcinação em fluxo de ar 100 mL min^{-1} a 500°C por 3 horas.

Os cálculos das massas a serem utilizadas de cada precursor estão detalhados no ANEXO, tendo como base a produção teórica de 8 g de catalisador.

3.2. Caracterização dos Catalisadores

Para determinar as propriedades químicas dos catalisadores sintetizados são necessárias algumas análises que serão descritas a seguir.

3.2.1. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada para a caracterização de sólidos, sendo aplicada no presente trabalho para se determinar as fases cristalinas dos compostos e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos. As análises foram realizadas em difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ com passo de 0.05° e aquisição de 2 segundos por passo.



Figura 3.1 – Difratorômetro de raios-X.

3.2.2. Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar através do perfil de redução o grau de oxidação dos elementos redutíveis, bem como identificar as espécies óxido-precursoras formadas na calcinação dos catalisadores. A análise foi realizada em equipamento convencional equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura 1,52% H₂/Ar, e argônio puro como referência.

Cerca de 60 mg de catalisador foram secos a 150°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de argônio na vazão de 30 mL min⁻¹. As amostras eram então resfriadas até a temperatura ambiente para posterior execução da análise com aquecimento até 1000°C, na taxa de 10°C min⁻¹, sob fluxo da mistura 1,52% H₂/Ar (v/v) na vazão de 30 mL min⁻¹. Mais detalhes sobre esta análise podem ser encontrados no ANEXO.

3.3. Testes Catalíticos

O teste consiste em uma série de reações de reforma a vapor utilizando como reagente um dos principais compostos modelo do bio-óleo referente à fase solúvel em água: o ácido

acético. O objetivo é avaliar a produção de hidrogênio, a razão H_2/CO_2 e a conversão do reagente ao longo do intervalo de temperatura de $400^\circ C$ a $700^\circ C$, em pressão atmosférica.

Para realizar os testes de atividade catalítica utilizou-se um reator com aquecimento, bombeamento de solução líquida do composto modelo com posterior vaporização, acompanhamento das composições das correntes líquidas e gasosas que saem do reator. A Figura 3.2 apresenta um esquema simplificado do sistema em questão:

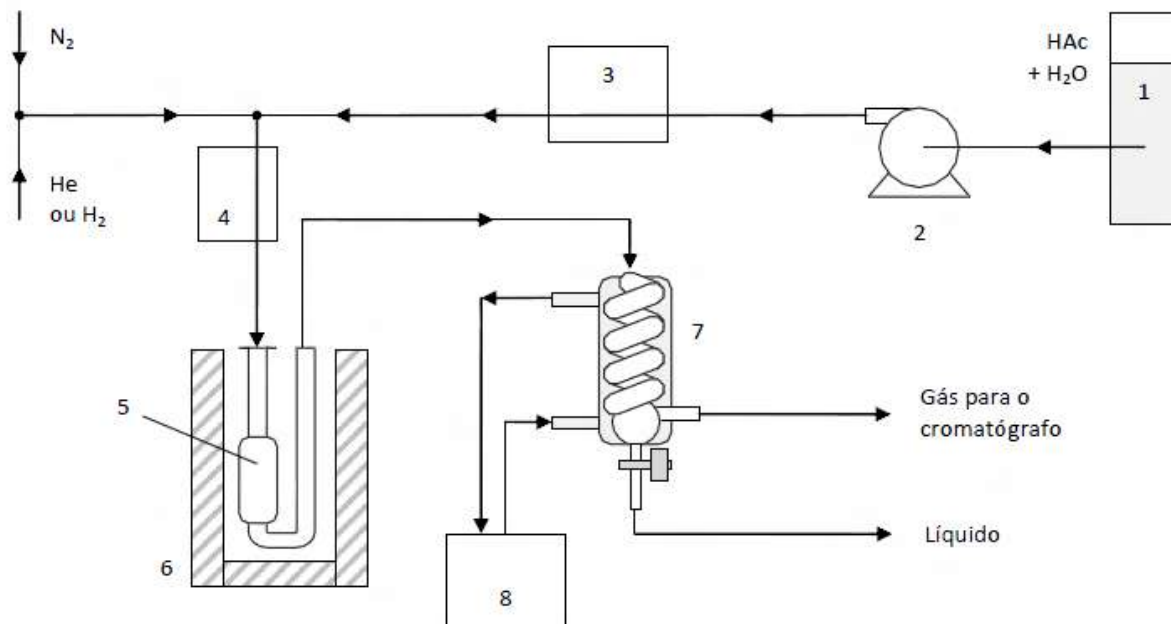


Figura 3.2 – Unidade laboratorial de reforma a vapor utilizada.

1. Tanque de armazenamento de solução líquida
2. Bomba de precisão modelo Eldex
3. Vaporizador
4. Aquecedor de tubulação
5. Reator de quartzo
6. Camisa de aquecimento programável
7. Condensador de serpentina
8. Banho termostático

Antes da execução do teste catalítico é necessário gerar a fase ativa do catalisador que é o níquel metálico. Para isto é realizado o procedimento de redução com taxa de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ até a temperatura final desejada. Esta temperatura é obtida como resultado das análises de

TPR. Para garantir a redução de todo o catalisador manteve-se a temperatura final durante 30 minutos.

As reações foram realizadas com 150 mg de catalisador. Foi usada uma corrente gasosa de reforma com composição 20%, 64% e 16% molar em hélio, água e ácido acético, respectivamente. A corrente de entrada testada tem razão vapor/carbono de 2. A velocidade espacial foi de 49982 h^{-1} , com 24 mL min^{-1} de gás hélio. A vazão de fase líquida necessária para o tempo de residência mencionado foi de $0,074 \text{ mL min}^{-1}$, segundo cálculos realizados com o simulador de processos *Hysys*, gerando uma vazão de 96 mL min^{-1} de vapor. Foram feitas medições da produção de hidrogênio nas temperaturas de 400°C , 450°C , 500°C , 550°C , 600°C , 650°C e 700°C .

As medidas da composição da fase gasosa foram feitas quando alcançadas a temperatura desejada e a estabilidade do sistema. Utilizou-se cromatografia gasosa no equipamento da marca Shimadzu modelo GC-2014 mostrado na Figura 3.3. Avaliou-se a concentração dos principais produtos de reforma a vapor: CH_4 , CO , CO_2 e H_2 .



Figura 3.3 – Cromatógrafo Shimadzu.

A fase líquida recolhida no condensador ao final do sistema contém o ácido acético não reagido. Calcula-se a sua concentração para obter a conversão obtida na condição de

reforma em que a amostra foi coletada. Para cálculo de composição líquida utilizou-se a análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Foi utilizado o equipamento Shimadzu Prominence, mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – HPLC Shimadzu Prominence.

Os testes de estabilidade catalítica foram conduzidos da mesma maneira que os testes de atividade, com a etapa de redução *in situ*. No entanto, somente uma temperatura foi utilizada ao acompanhar a produção de hidrogênio em intervalos regulares de tempo, o que permitiu acompanhar a desativação catalítica. As fases líquida e gasosa de saída foram analisadas também da mesma forma que nos testes de atividade, com a quantificação com cromatografia líquida e gasosa. A temperatura escolhida foi de 450°C.

Ao final do teste o catalisador utilizado foi recolhido para ser analisado quanto ao coqueamento.

3.4. Caracterização dos Catalisadores Usados

3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a quantidade de resíduos orgânicos depositados sobre o catalisador. Assim foi possível avaliar a desativação do catalisador em virtude do coqueamento.

A análise foi realizada em equipamento da marca TA modelo SDT Q600, Figura 3.5, em fluxo de ar (100 mL min^{-1}), até 1000°C .



Figura 3.5 – Equipamento de análise termogravimétrica.

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura nos permite visualizar as partículas do catalisador em imagens com aumentos de até 8000 vezes. Ela foi executada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM-1000, mostrado na Figura 3.6. A tensão de aceleração foi de 20 kV, usando espalhamento de elétron secundário sob alto vácuo.



Figura 3.6 – Microscópio eletrônico de varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os seguintes resultados foram obtidos neste trabalho:

- Temperaturas máximas de chama, resultados do método de síntese dos catalisadores;
- Difractogramas com identificação das fases cristalinas;
- Perfis de redução verificando a interação da fase ativa com o suporte, grau de redução e temperatura ótima de redução;
- Desempenho em termos de conversão de reagentes e produção de hidrogênio dos catalisadores nos testes catalíticos de atividade e estabilidade;
- Caracterização morfológica e quantificação da formação de coque dos catalisadores usados nos testes de estabilidade.

4.1. Temperatura de chama

Durante a síntese dos catalisadores foi possível obter curvas do perfil de temperatura em função do tempo durante o processo de combustão. Os gráficos mostram comparativamente as curvas de combustão de catalisadores com a mesma formulação química, sendo a diferença entre eles somente a razão combustível/oxidante utilizada, ou seja, a quantidade de ureia. É mostrada em cada curva a temperatura máxima de chama quando há um perfil bem definido de combustão. Em alguns catalisadores, principalmente nos sintetizados com ureia 25% estequiométrica, não foi possível observar um perfil de combustão com subida brusca de temperatura.

A Figura 4.1 apresenta os resultados da série com fórmula mínima $Ni_{0,67}Ca_{0,33}Al_2O_4$. É possível observar a maior temperatura de chama do catalisador com maior razão combustível/oxidante, Ni_2CaU_{100} , num processo rápido e vigoroso. A reação tem um rápido aumento da temperatura, alcançando valor máximo de 1209°C num curto espaço de tempo, mostrando a ocorrência do processo de combustão. Para a amostra Ni_2CaU_{50} a ignição é mais gradual e a temperatura alcançada é bem menor (641°C). Já para a amostra Ni_2CaU_{25}

o aumento de temperatura é muito pequeno e lento, sem combustão visível, o que indica que o processo de combustão não ocorreu ou teve baixa intensidade.

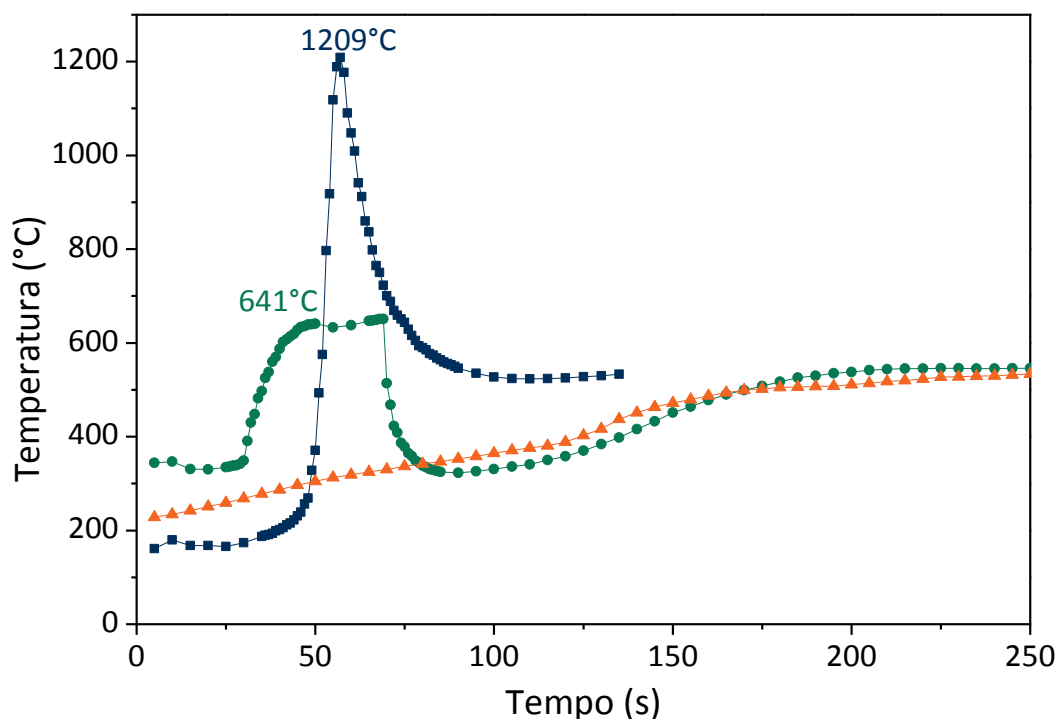


Figura 4.1 - Curvas de combustão da amostras: (■) Ni2CaU100; (●) Ni2CaU50; (▲) Ni2CaU25.

Os resultados para a série de catalisadores com fórmula mínima $Ni_{0,80}Ca_{0,20}Al_2O_4$ estão mostrados na Figura 4.2. Observa-se comportamento similar ao descrito anteriormente, no qual o aumento da razão combustível/oxidante proporciona elevadas temperaturas de chama e rápida ignição. Nesse caso somente a amostra preparada com quantidade estequiométrica de ureia apresentou ignição bem definida. Comparando estes resultados com os já descritos da Figura 4.1 é visto um decréscimo da temperatura máxima de chama de até 650°C, sendo então menos energética a combustão dos catalisadores com menor teor de promotor cálcio.

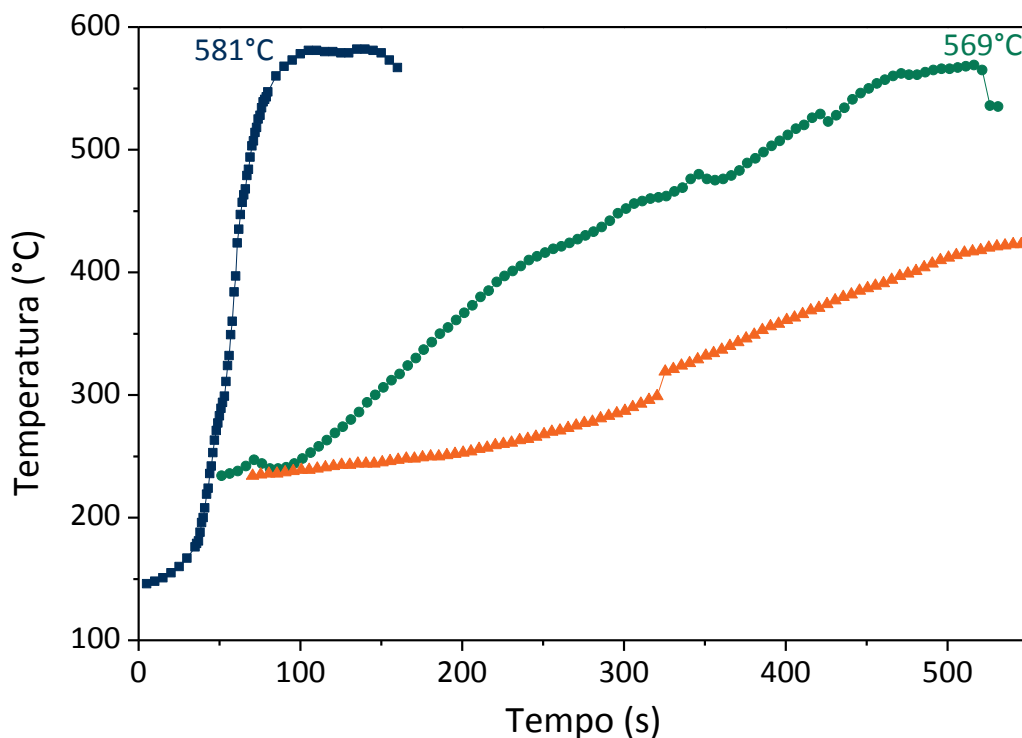


Figura 4.2 – Curvas de combustão das amostras: (■) Ni4CaU100; (●) Ni4CaU50; (▲) Ni4CaU25.

Para os catalisadores promovidos com magnésio os resultados obtidos são apresentados nas Figura 4.3 e Figura 4.4, para a série de catalisadores com fórmulas mínimas $\text{Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$, respectivamente. Foi observado um comportamento similar aos dos catalisadores promovidos com cálcio, na qual a maior proporção de combustível permite a rápida combustão com elevada temperatura de chama. Além disso, a menor presença de promotor magnésio também reduz os valores da máxima temperatura de chama.

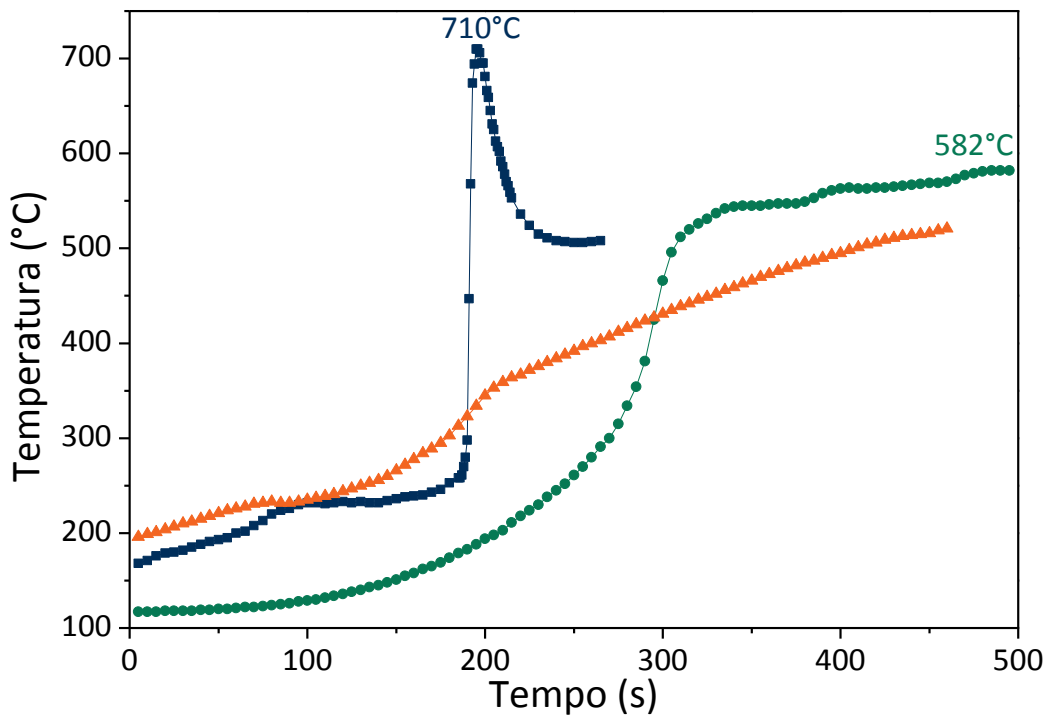


Figura 4.3 - Curvas de combustão das amostras: (■) Ni2MgU100; (●) Ni2MgU50; (▲) Ni2MgU25.

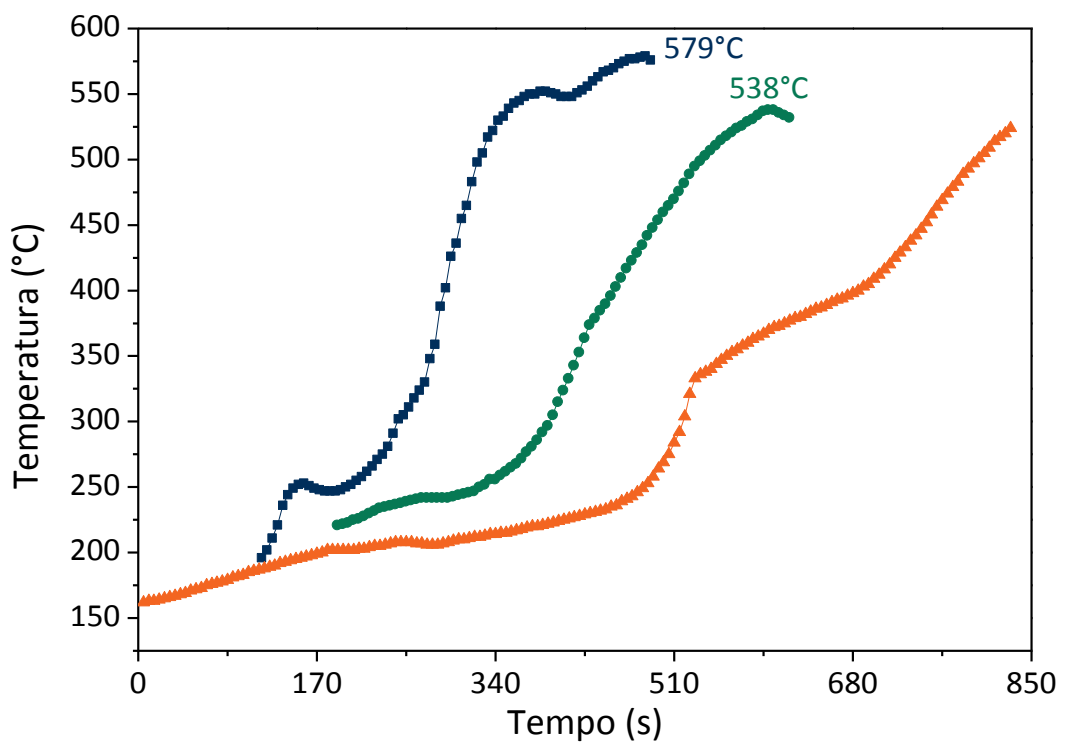


Figura 4.4 - Curvas de combustão das amostras: (■) Ni4MgU100; (●) Ni4MgU50; (▲) Ni4MgU25.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

4.2.1. Difração de raios-X (DRX)

Com os catalisadores calcinados foram realizadas análises de difração de raios-X a fim de investigar as propriedades cristalográficas dos materiais sintetizados. Os resultados estão apresentados desde a Figura 4.5 até a Figura 4.8.

Para o grupo de catalisadores com formulação $\text{Ni}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$ apresentados nas Figura 4.5 e Figura 4.6, respectivamente, pode-se observar aumento da cristalinidade com o aumento da razão combustível/oxidante utilizada. Em todos os casos não se obteve uma estrutura de espinélio pura, sendo observada a presença de duas fases cristalinas: óxido de níquel e a fase espinélio. A presença de óxido de níquel indica que houve segregação de NiO nos materiais sintetizados, e essa segregação foi maior nas amostras com menor teor de combustível.

Ribeiro et al. (2010) estudaram a síntese de aluminatos de níquel via método da combustão com ureia e também verificaram a presença de níquel segregado quando utilizada baixa proporção combustível/oxidante. Kumar e Berchmans (2009) estudaram a síntese de aluminato misto de cálcio e cobre via método da combustão utilizando ácido cítrico como combustível. Os autores observaram a presença de fases secundárias nos difratogramas obtidos, atribuindo este comportamento ao baixo poder calorífico do ácido cítrico que durante o processo de combustão não proporciona energia suficiente para a obtenção da fase aluminato pura.

Quanto à fase espinélio identificada nas amostras não é possível afirmar que tipo de estrutura foi formada, dentre aluminato de níquel puro ou misto de níquel e cálcio, somente pela inspeção visual da comparação das fichas cristalográficas. Ambas as fases possuem picos característicos nos mesmos ângulos de Bragg. Para a identificação refinada é necessária a realização de análise de refinamento da estrutura através do método de Rietveld, não realizada devido ao pouco tempo disponível. Porém, devido ao não surgimento de fases secundárias de cálcio pode-se inferir que ele esteja incorporado à estrutura da fase espinélio, sendo esta atribuída à presença de aluminato de níquel e cálcio.

Avaliando a influência da variação do teor de cálcio nas amostras é possível observar que o aumento da proporção deste promotor no catalisador provoca o decréscimo da cristalinidade, provavelmente devido ao seu menor tamanho de cristalito. Este fato corrobora com os dados obtidos pelo perfil de temperatura mostrado na Figura 4.1. Vale frisar que não foi calculado o tamanho dos cristalitos através da equação de Scherrer, pois havendo picos sobrepostos de fases só é possível realizar deconvolução via método de Rietveld.

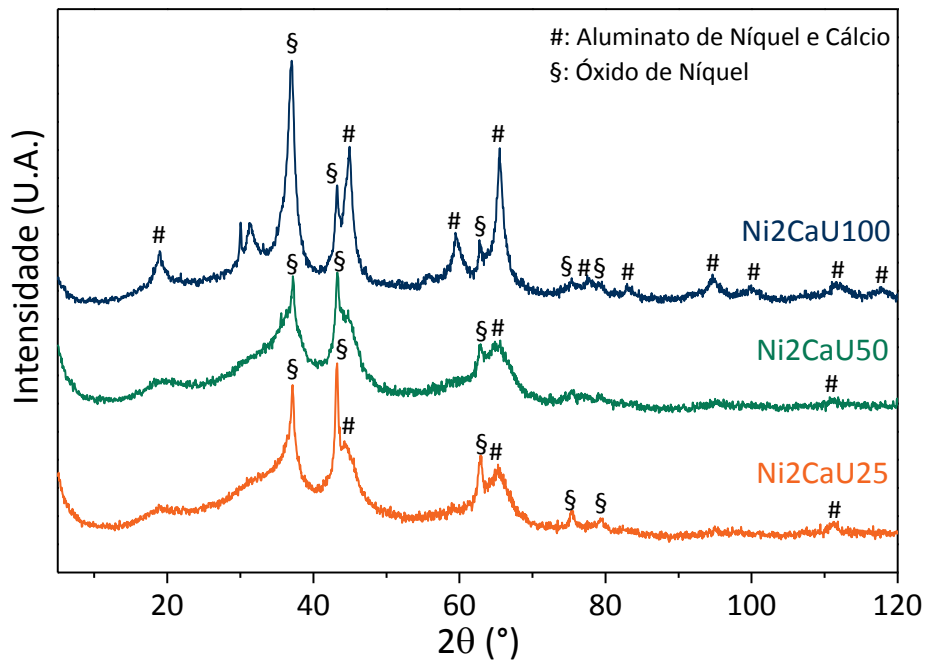


Figura 4.5 – Difractogramas das amostras: Ni2CaU100, Ni2CaU50 e Ni2CaU25.

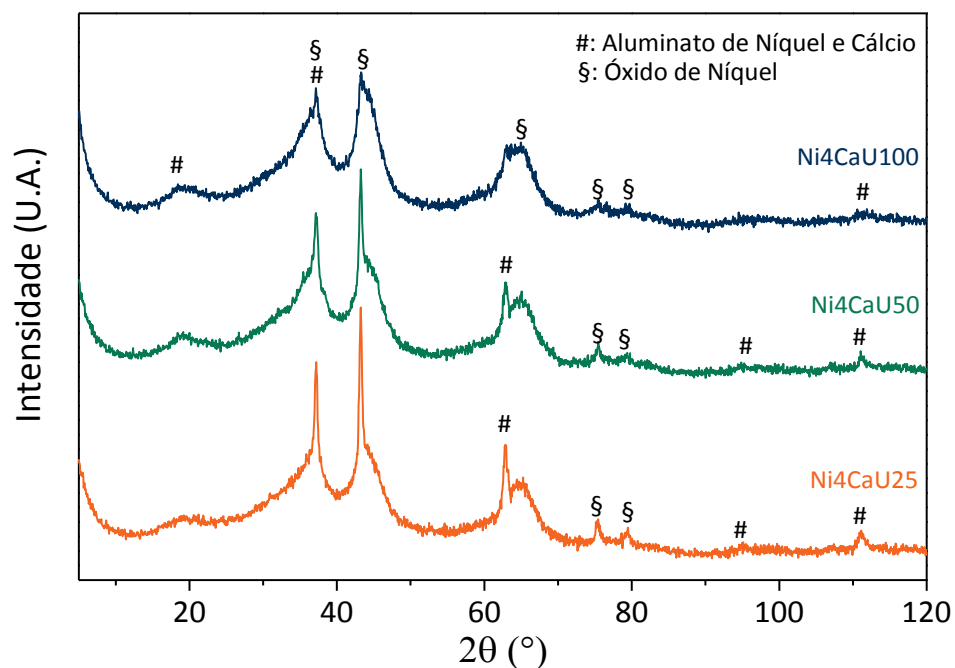


Figura 4.6 – Difratomogramas das amostras: Ni4CaU100, Ni4CaU50 e Ni4CaU25.

Os resultados obtidos para os catalisadores promovidos com magnésio são apresentados nas Figura 4.7 e Figura 4.8 para as amostras com fórmula mínima $\text{Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$, respectivamente. Os difratogramas foram similares aos obtidos com os promovidos com cálcio. Duas fases cristalinas foram identificadas: espinélio, composta de aluminato de níquel ou misto de níquel e magnésio, e óxido de níquel segregado na superfície. Destaca-se a amostra Ni2MgU100, única a apresentar perfil altamente cristalino com picos bem definidos.

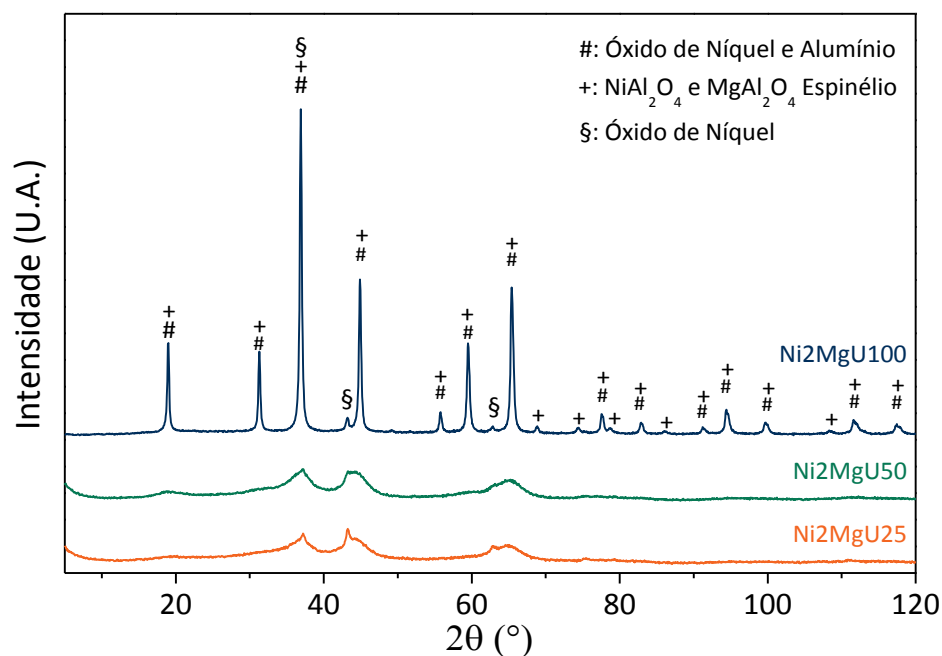


Figura 4.7 – Difratomogramas das amostras: Ni2MgU100, Ni2MgU50 e Ni2MgU25.

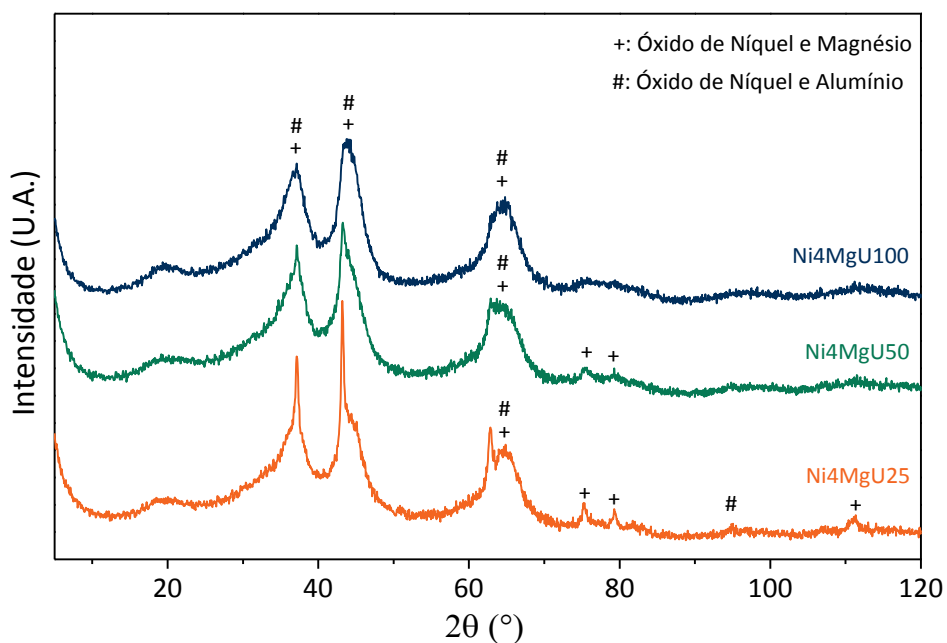


Figura 4.8 – Difratomogramas das amostras: Ni4MgU100, Ni4MgU50 e Ni4MgU25.

4.2.2. Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada permite inferir sobre o grau de oxidação dos elementos redutíveis, constituindo uma ferramenta na identificação das espécies óxidas, força de interação metal/suporte e grau de redução dos materiais. Os

resultados obtidos das análises são apresentados desde a Figura 4.9 até a Figura 4.12. Os resultados das análises de TPR serão demonstrados comparativamente em gráficos combinados de catalisadores com a mesma formulação química, distintos somente na quantidade de combustível utilizada na síntese.

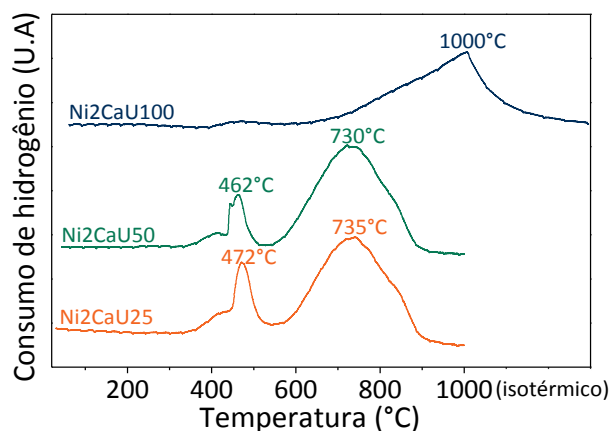


Figura 4.9 - Gráficos de TPR: Ni₂CaU100, Ni₂CaU50 e Ni₂CaU25.

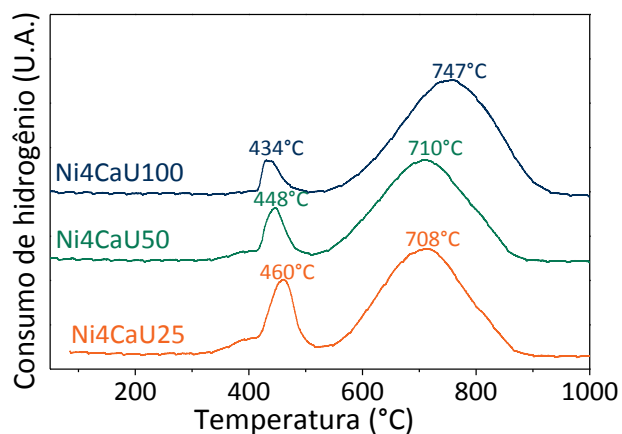


Figura 4.10 - Gráficos de TPR: Ni₄CaU100, Ni₄CaU50 e Ni₄CaU25.

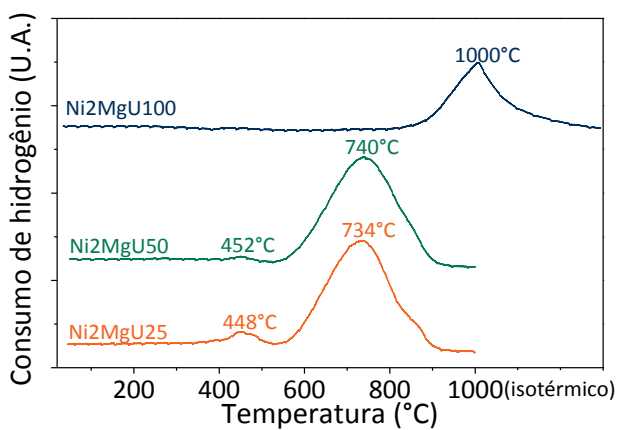


Figura 4.11 - Gráficos de TPR: Ni₂MgU100, Ni₂MgU50 e Ni₂MgU25.

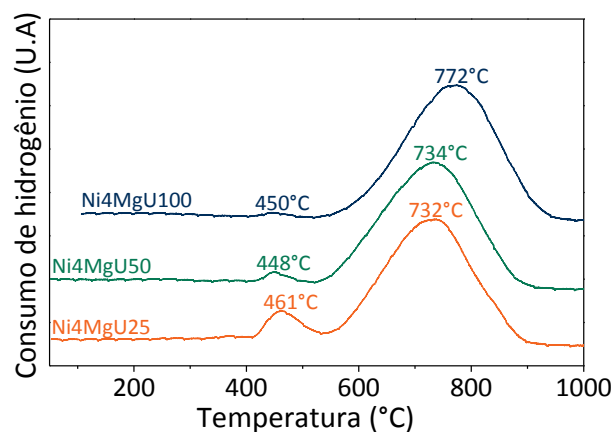


Figura 4.12 - Gráficos de TPR: Ni₄MgU100, Ni₄MgU50 e Ni₄MgU25.

Verifica-se que a temperatura de redução tende a diminuir para catalisadores preparados com menores quantidades de ureia, onde também a quantidade de óxido de níquel superficial com menor interação com o suporte tende a aumentar. Observa-se também que os catalisadores com magnésio como promotor tiveram temperaturas de redução ligeiramente maiores. Para os catalisadores Ni₂CaU100 e Ni₂MgU100 observa-se que o pico de redução seria em temperatura maior que 1000°C, pois a partir deste ponto o gráfico perde a sua forma característica. Temperaturas maiores que 1000°C não são possíveis por limitação do equipamento utilizado.

A Tabela 4.1 apresenta todas as temperaturas máximas de redução obtidas. Estas temperaturas serão usadas na etapa de redução dos testes catalíticos. No caso de catalisadores com dois picos de redução a temperatura escolhida deve ser a maior, de forma a garantir o máximo de redução do catalisador quando em etapa de ativação para o teste catalítico.

Tabela 4.1 – Temperaturas máximas de redução.

Catalisador	Temperatura (°C)	Catalisador	Temperatura (°C)
Ni₂CaU100	1000	Ni₂MgU100	1000
Ni₂CaU50	730	Ni₂MgU50	740
Ni₂CaU25	735	Ni₂MgU25	734
Ni₄CaU100	747	Ni₄MgU100	772
Ni₄CaU50	710	Ni₄MgU50	734
Ni₄CaU25	708	Ni₄MgU25	732

A investigação das espécies de níquel presentes nos catalisadores foi realizada com base nos resultados obtidos pela técnica de DRX e dados da literatura. Observaram-se duas espécies de níquel presentes nas amostras: óxido de níquel segregado com baixa interação com o suporte e temperaturas de redução próximas a 460°C e aluminatos de níquel com temperaturas de redução de 1000°C, referente aos catalisadores Ni₂CaU100 e Ni₂MgU100, ou 750°C, a média dos demais. Os resultados estão de acordo com aqueles observados pela técnica de difração de raios-X. O deslocamento do pico principal para maiores temperaturas pode ser associado com a temperatura máxima atingida durante a combustão com excesso

de ureia. Molina e Poncelet (1998) verificaram no catalisador Ni/Al₂O₃ que com o aumento da temperatura de calcinação o pico de redução é deslocado para temperaturas mais elevadas.

Através do tratamento dos dados colhidos é possível obter duas propriedades dos catalisadores: o grau de redução, que é a porcentagem mássica de óxido de níquel efetivamente reduzido, e o consumo de hidrogênio, correspondente à quantidade de hidrogênio gasta por unidade de massa do catalisador. Os resultados estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Graus de redução e consumos de hidrogênio.

Catalisador	Grau de redução (%)	Consumo de hidrogênio (mmol H₂/g catalisador)	Catalisador	Grau de redução (%)	Consumo de hidrogênio (mmol H₂/g catalisador)
Ni2CaU100	70,4	2,75	Ni2MgU100	58,7	2,37
Ni2CaU50	96,9	3,79	Ni2MgU50	84,0	3,37
Ni2CaU25	95,5	3,73	Ni2MgU25	85,1	3,43
Ni4CaU100	86,3	3,99	Ni4MgU100	89,8	4,23
Ni4CaU50	77,6	3,58	Ni4MgU50	86,8	4,09
Ni4CaU25	87,2	4,03	Ni4MgU25	87,7	4,13

Os catalisadores Ni2CaU100 e Ni2MgU100 apresentaram os menores graus de redução, pois são os que possuem níquel interagindo mais fortemente com o suporte, vide suas temperaturas de redução de 1000°C e seus aspectos altamente cristalinos. Nos demais catalisadores os graus de redução são semelhantes.

4.3. Testes Catalíticos

4.3.1. Testes de Atividade

A avaliação catalítica das amostras na reação de reforma a vapor do ácido acético como composto modelo para o bio-óleo foi realizada em reator de leito fixo. Da Figura 4.13 até a Figura 4.20 são mostradas a influência da temperatura sobre a conversão de acético e as frações molares dos produtos formados nos diferentes testes.

A reação de reforma do ácido acético é representada pela Equação 4.1. No andamento dos experimentos não só H₂ e CO₂ foram os produtos encontrados na fase vapor, como CO e CH₄ também foram detectados. A formação do CO provavelmente é realizada através da decomposição do ácido acético conforme descrito na Equação 4.2 (THAICHAROENSUTCHARITTHAM et al., 2011) ou a partir da reação reversa de deslocamento gás-água na Equação 4.3 (WANG et al., 2008). Uma vez que a reação de metanação não é termodinamicamente favorecida sob as condições utilizadas, o CH₄ é formado a partir da descarboxilação do ácido acético da Equação 4.4 (WANG et al., 2008). O aumento da produção de hidrogênio a partir de 450°C e o concomitante decréscimo da produção de metano devem-se a reação de reforma do metano descrita na Equação 4.5, exemplificado nos gráficos pelo consumo do metano e aumento da produção de hidrogênio e monóxido de carbono.



A Figura 4.13 apresenta os resultados de reforma do ácido acético obtidos para o catalisador de aluminato de níquel sem adição de promotores, NiAlU100, para comparação. Altas conversões de ácido acético foram observadas, em torno de 80% já na temperatura de

450°C e conversão completa a partir de 550°C, mostrando o potencial de aplicação deste catalisador para o processo.

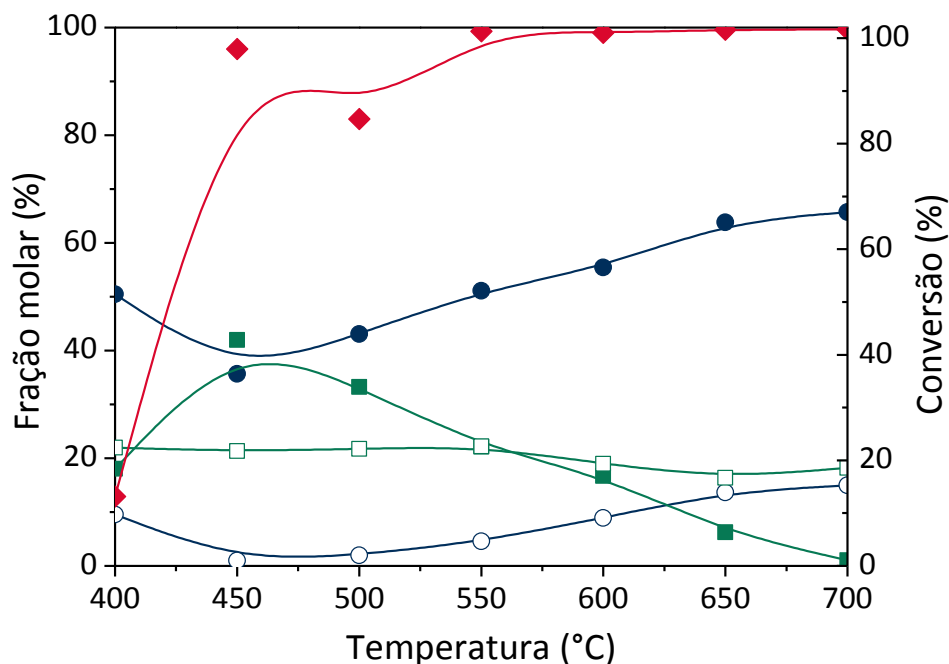


Figura 4.13 - Teste com NiAlU100: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (♦) conversão. Temperatura de redução: 1000°C.

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados obtidos na reação de reforma do ácido acético para o catalisador Ni₂CaU25, com redução a 1000°C. Observa-se menor atividade catalítica em comparação com o catalisador NiAlU100, com conversões de ácido acético bastante inferiores, mas produção percentual de hidrogênio semelhante. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de utilizar temperatura de redução de 1000°C, que não é a mais adequada para esse catalisador, acarretando na sinterização das partículas de níquel, fase ativa do catalisador. A escolha dessa temperatura se deu com base nos resultados obtidos por Ribeiro et al. (2010), uma vez que não foi possível realizar os testes de redução à temperatura programada nesta etapa do trabalho por dificuldades técnicas do equipamento. A partir da caracterização realizada foi identificada a fase de espinélio, que conforme visto em Ribeiro et al. (2010) se reduz em temperaturas superiores a 900°C. Entretanto, ao se realizar o teste de TPR verificou-se que sua temperatura de redução é de 735 °C. Mesmo assim não foi possível a realização de novo teste por dificuldades técnicas

com a unidade catalítica. Vale ressaltar que somente nesta amostra o teste catalítico foi realizado fora da temperatura de redução obtida pela técnica de TPR.

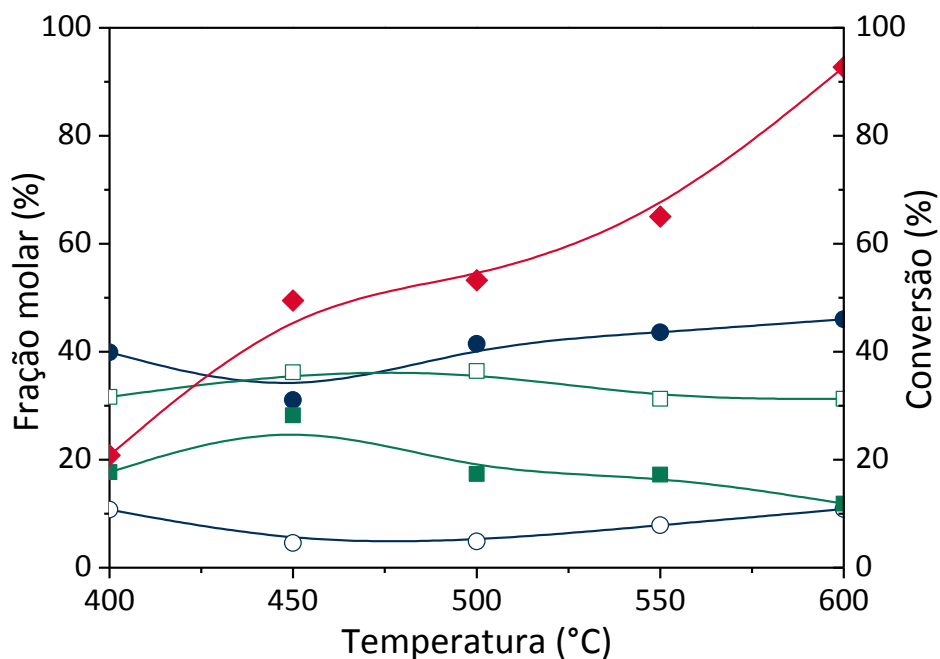


Figura 4.14 – Teste com Ni₂CaU₂₅: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (◆) conversão. Temperatura de redução: 1000°C.

A reação de reforma do ácido acético para o catalisador Ni₂CaU₅₀ foi realizada de duas formas: a primeira com a temperatura de redução de 1000°C com os resultados apresentados na Figura 4.15A e a segunda com a temperatura de redução obtida pela análise de TPR de 730°C mostrada na Figura 4.15B.

Comparando os resultados dos dois testes catalíticos e também com a amostra de referência, observa-se que no teste com a redução de 730°C (Figura 4.15B) a conversão de ácido acético foi superior ao obtido com o catalisador reduzido a 1000 °C e semelhante aos dados obtidos com a amostra de referência, bem como algumas variações nos perfis de composição ao longo das temperaturas utilizadas. Isto mostra como a escolha da temperatura de redução do catalisador pode influenciar no seu desempenho final.

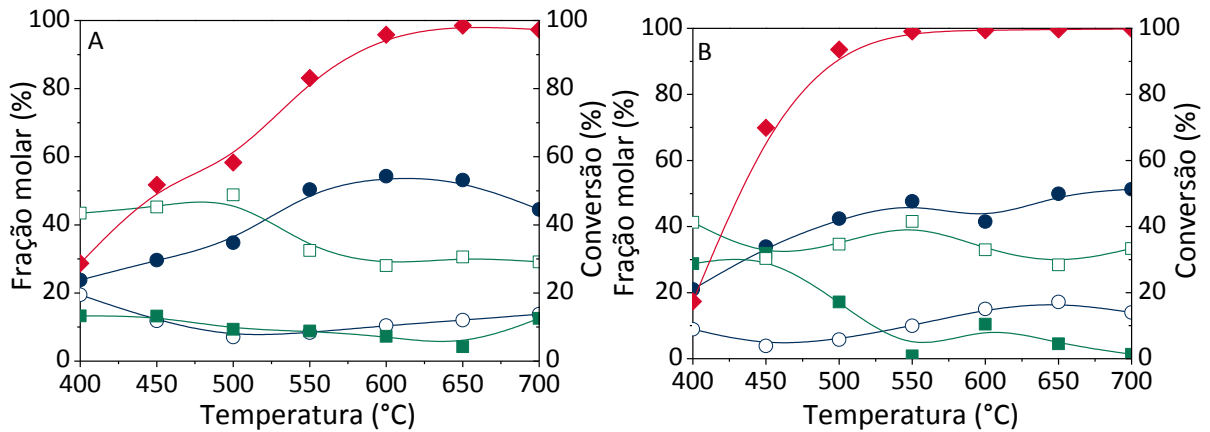


Figura 4.15 - Teste com Ni₂CaU₅₀: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (♦) conversão. Temperatura de redução: 1000°C (A); 730°C (B).

A Figura 4.16 mostra os resultados obtidos para o catalisador Ni₂CaU₁₀₀. O perfil de conversão e fração molar dos produtos formados em função da temperatura de reação foram semelhantes às demais amostras já comentadas, tendo conversão completa de ácido acético acima da temperatura de 600°C com distribuição dos produtos formados descritas pelas Equações 4.1 a 4.5.

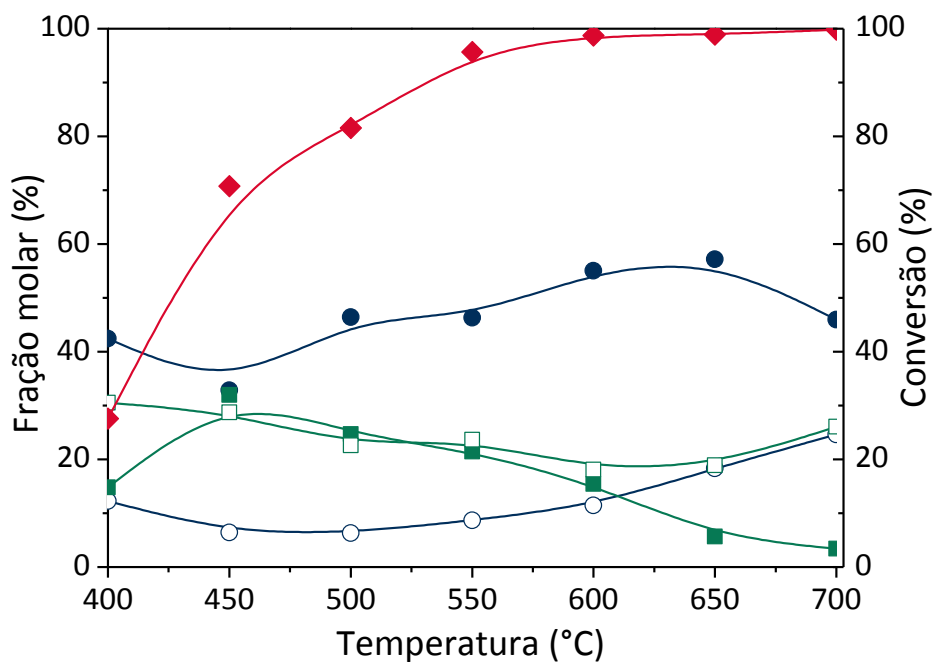


Figura 4.16 – Teste com Ni₂CaU₁₀₀: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (♦) conversão. Temperatura de redução: 1000°C.

Da Figura 4.17 até a Figura 4.19 são mostrados os resultados catalíticos obtidos para os catalisadores Ni₄CaU₁₀₀, Ni₄CaU₅₀ e Ni₄CaU₂₅, respectivamente. Para o catalisador Ni₄CaU₁₀₀ foi observado, em baixas temperaturas de 400°C a 500°C, a maior produção de metano e a menor concentração de hidrogênio, com significativa conversão de ácido acético para os catalisadores Ni₄CaU₅₀ e Ni₄CaU₂₅. Analisando as Equações 4.1-4.5 apresentadas anteriormente a evolução dos produtos ocorreu de forma diferente da descrita para o caso da amostra de referência. Em baixas temperaturas somente ocorre a reação de descarboxilação do ácido acético, Equação 4.4, havendo então formação de metano e dióxido de carbono e em seguida a reação de reforma de metano, Equação 4.5, com produção de monóxido de carbono e hidrogênio.

Os testes dos catalisadores subestequiométricos Ni₄CaU₅₀ e Ni₄CaU₂₅ mostrados nas Figura 4.18 e Figura 4.19, respectivamente, foram os que mostraram maiores conversões do ácido acético a baixas temperaturas, com destaque para o Ni₄CaU₅₀ com conversão acima dos 90% já na primeira temperatura analisada. Assim sendo este foi o catalisador escolhido para a realização do teste de estabilidade.

A produção percentual de hidrogênio dos dois testes em questão foi ligeiramente maior que a dos demais catalisadores e semelhante a do teste com o catalisador NiAlU₁₀₀.

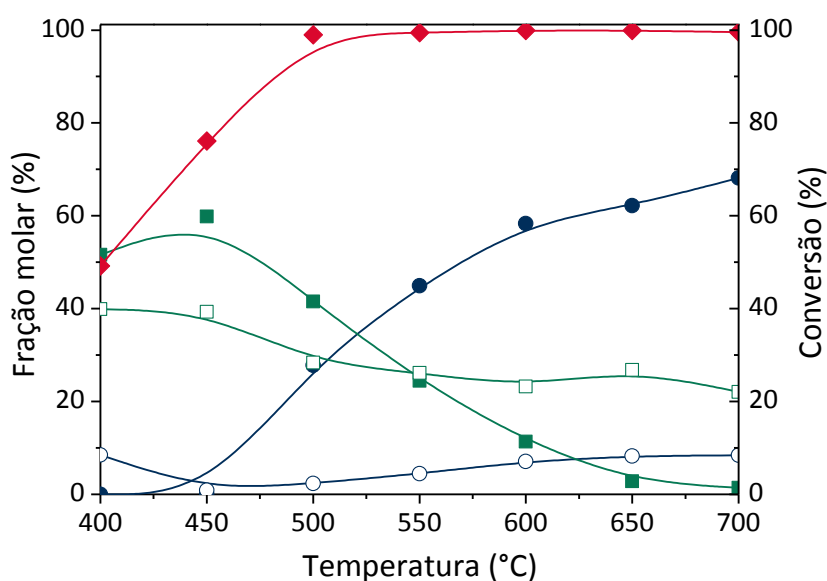


Figura 4.17 - Teste com Ni₄CaU₁₀₀: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (◆) conversão. Temperatura de redução: 747°C.

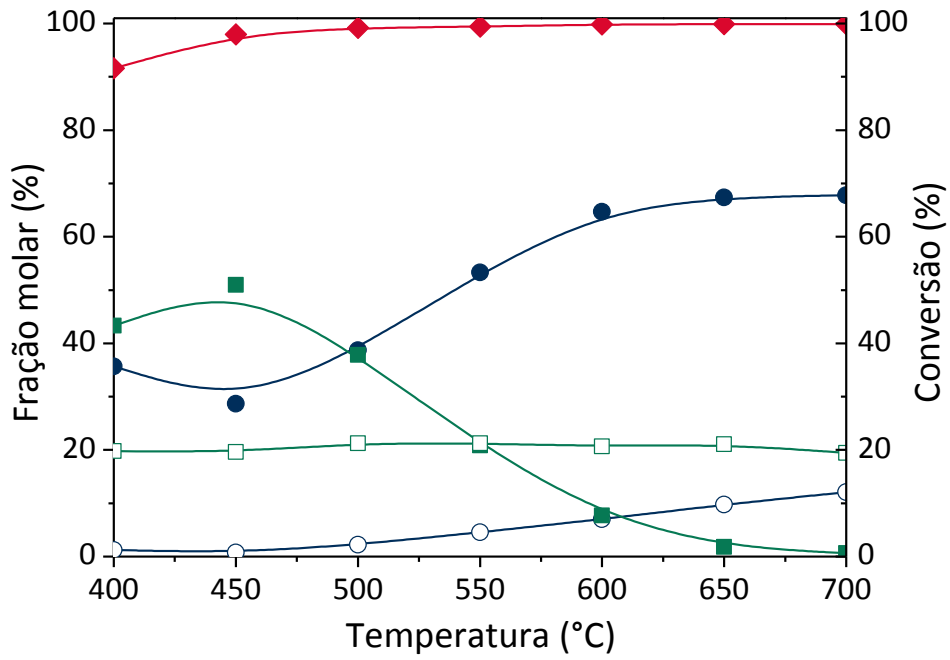


Figura 4.18 - Teste com Ni₄CaU₅₀: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (♦) conversão. Temperatura de redução: 710°C.

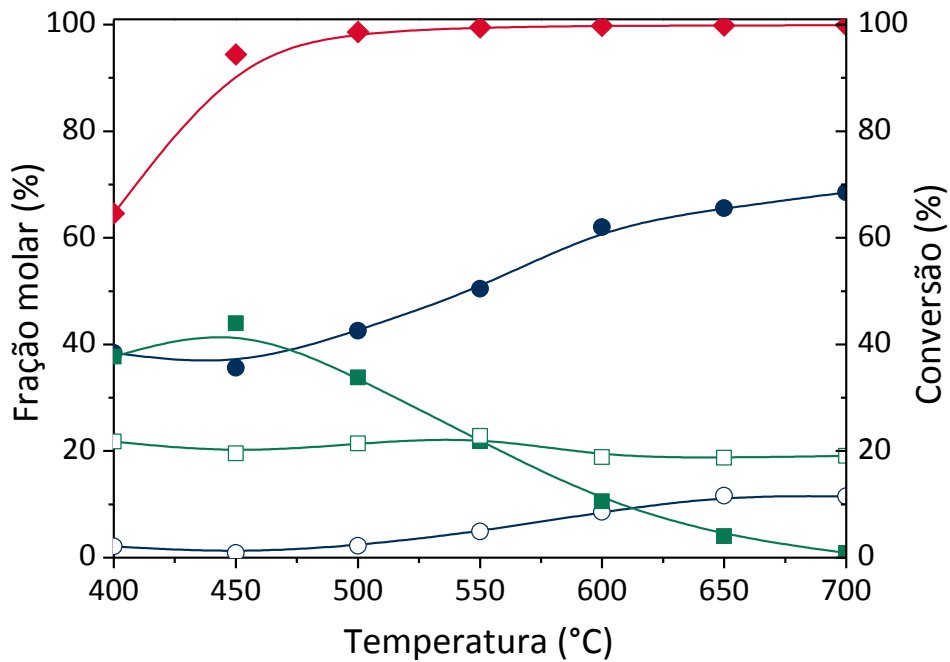


Figura 4.19 - Teste com Ni₄CaU₂₅: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (♦) conversão. Temperatura de redução: 708°C.

Não foi possível realizar testes catalíticos com todos os catalisadores da série com magnésio como promotor, devido ao pouco tempo disponível e problemas técnicos na unidade catalítica. Estes testes devem ser feitos em trabalhos posteriores.

No presente trabalho foi realizado o teste catalítico com o catalisador Ni₄MgU50, escolhido de forma análoga baseada no melhor resultado obtido da série com cálcio como promotor, com os resultados obtidos apresentados na Figura 4.20. Como no caso do catalisador Ni₄CaU50, a produção de hidrogênio foi parecida em temperaturas menores que 500°C. Porém, a produção de hidrogênio foi inferior em 10 pontos percentuais de fração molar, em média, nas temperaturas de reforma acima dos 500°C.

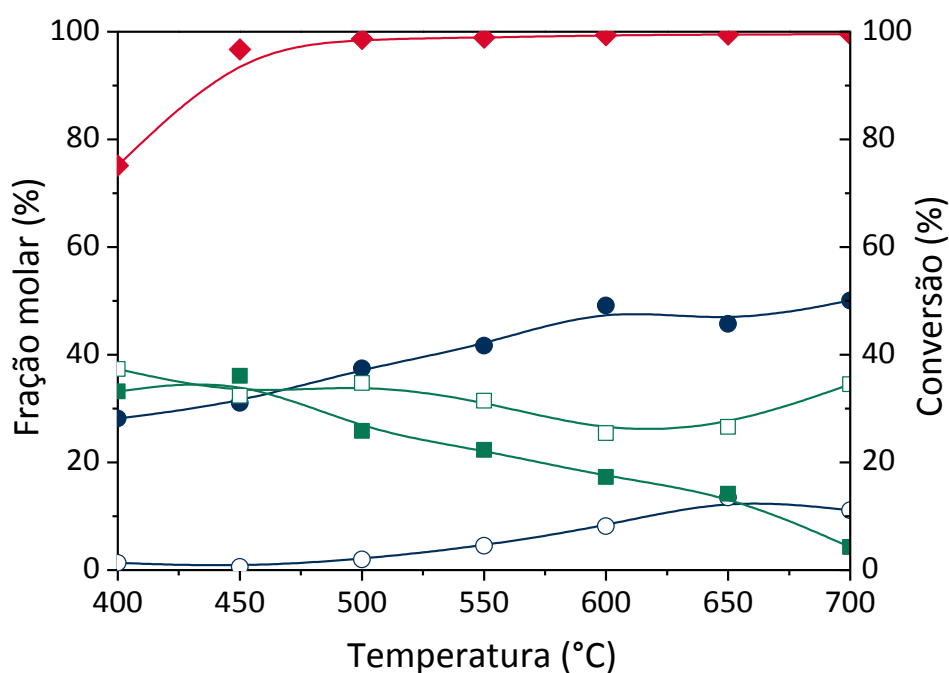


Figura 4.20 - Teste com Ni₄MgU50: formação de (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; e (◆) conversão. Temperatura de redução: 734°C.

A seguir na Figura 4.21 está um gráfico de barras contendo a razão entre as frações molares de hidrogênio e dióxido de carbono de todos os testes catalíticos realizados, ao longo das temperaturas utilizadas. O valor teórico dado pela Equação 4.1 é 2,0. Quanto mais próximo desse for a medida experimental, mais completa é a reação de reforma. Valores menores que 2,0 indicam a decomposição do ácido acético em outros produtos.

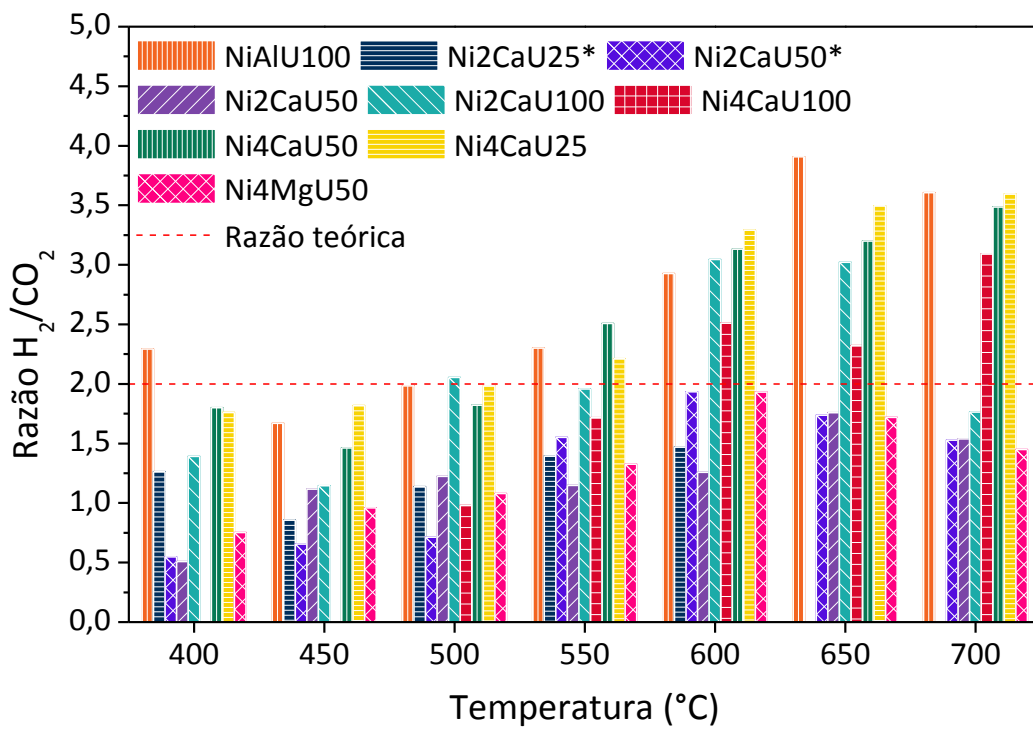


Figura 4.21 – Razão H₂/CO₂ de todos os testes catalíticos. (*) Catalisadores com temperatura de redução não correspondente ao resultado de TPR.

4.3.2. Testes de Estabilidade

Para o teste de longa duração foi escolhido o catalisador Ni₄CaU₅₀, sendo o que obteve melhor desempenho nos testes anteriores. O catalisador Ni₄MgU₅₀ também foi avaliado por ser o representante análogo ao Ni₄CaU₅₀ na série com magnésio como promotor. Dessa forma pode-se comparar os efeitos dos diferentes promotores em catalisadores com igual proporção molar na formulação. Para comparação também foi feito o teste de resistência do catalisador NiAlU₁₀₀. Todos os testes foram executados a 450°C.

A Figura 4.22 a seguir mostra o resultado utilizando o catalisador de aluminato de níquel sem promotores. Durante o teste ocorreu o entupimento do reator, mesmo com a utilização do diluente carbeto de silício, onde a partir de três horas de reação a pressão do sistema elevou-se ao limite do equipamento e o teste de estabilidade teve de ser interrompido. O tempo não foi suficiente para verificar apreciável desativação catalítica no perfil de composição dos gases de saída. Observou-se a ocorrência de sinterização térmica, pela enorme dificuldade em remover o catalisador do reator após o experimento.

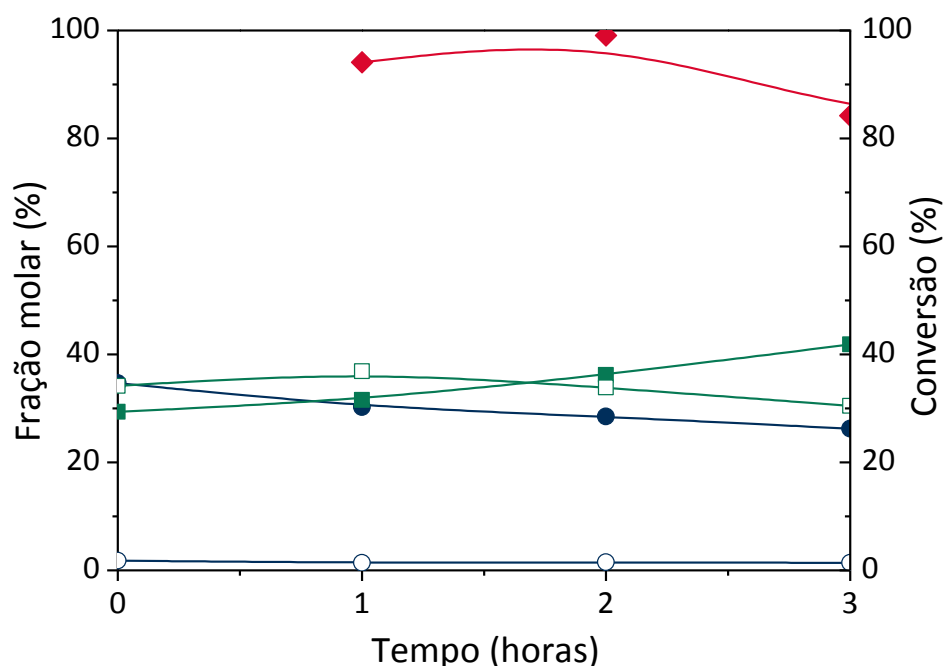


Figura 4.22 - Teste de estabilidade a 450°C com o catalisador NiAlU₁₀₀; (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; (♦) conversão. Temperatura de redução: 1000°C.

No teste do catalisador Ni₄CaU₅₀, Figura 4.23, verifica-se que as composições da corrente de saída só estabilizaram em torno de 4 horas de reação. Contudo, a conversão não teve tempo suficiente para estabilizar, denotando que o catalisador esteve num processo de ativação catalítica, e não de desativação catalítica como se desejava avaliar. Verifica-se também que os resultados de conversão foram inferiores aos obtidos no teste de atividade, apesar da reação estar nas mesmas condições.

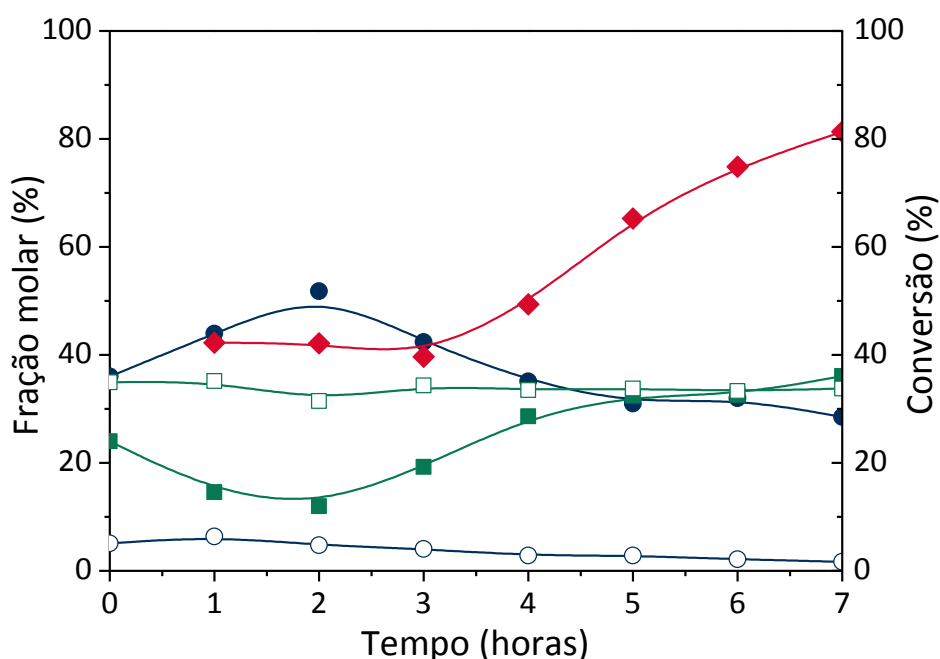


Figura 4.23 - Teste de estabilidade a 450°C com o catalisador Ni₄CaU₅₀; (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; (◆) conversão. Temperatura de redução: 710°C.

A Figura 4.24 apresenta os resultados do teste de longa duração do catalisador Ni₄MgU₅₀. Foi observada desativação catalítica, com queda na conversão em aproximadamente 15 pontos percentuais. As produções de hidrogênio e de outros produtos de reforma estiveram estáveis durante todo o teste.

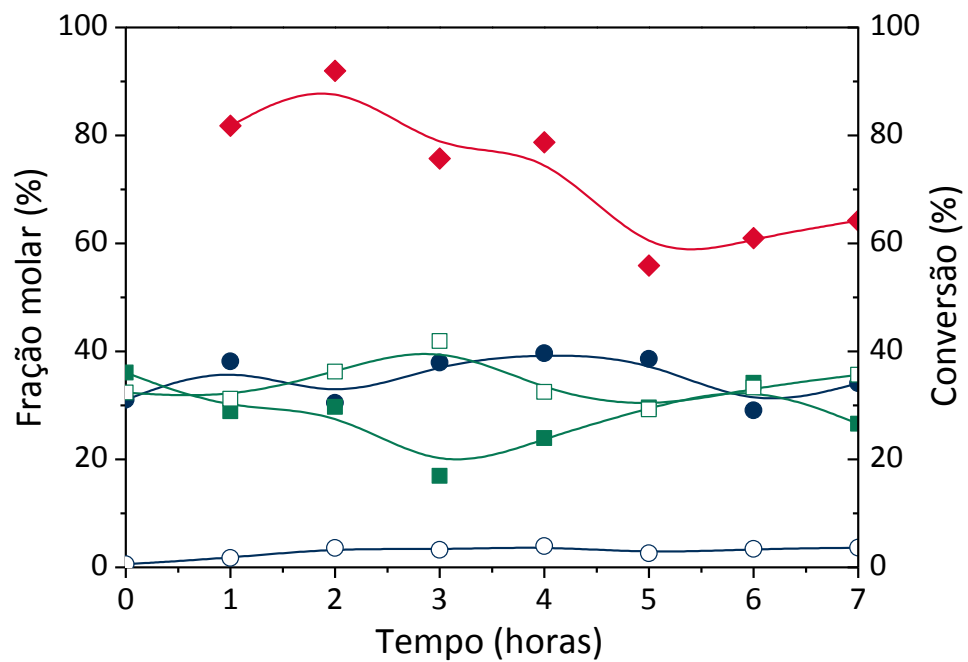


Figura 4.24 - Teste de estabilidade a 450°C com o catalisador Ni₄MgU50; (●) H₂; (○) CO; (■) CH₄; (□) CO₂; (◆) conversão. Temperatura de redução: 734°C.

Com os resultados obtidos ficaram claras as vantagens operacionais na utilização dos catalisadores com promotores em relação ao tradicional catalisador de aluminato de níquel, uma vez que eles evitam a ocorrência de coqueamento e/ou sinterização térmica contornando, por exemplo, problemas de entupimento de reatores de leito fixo.

4.4. Caracterização dos Catalisadores Usados

4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ao final dos três testes de estabilidade foi recolhido o resíduo de catalisador para execução de análises que permitissem investigar o coqueamento e verificar as características morfológicas do material. As micrografias dos resíduos permitem a avaliação qualitativa da formação de coque sobre o catalisador. Na Figura 4.25 estão os resultados para o resíduo do catalisador Ni₄CaU50. Não houve formação de coque filamentososo, podendo haver deposição de coque grafítico ou pirolítico, o que poderia ser confirmado através de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

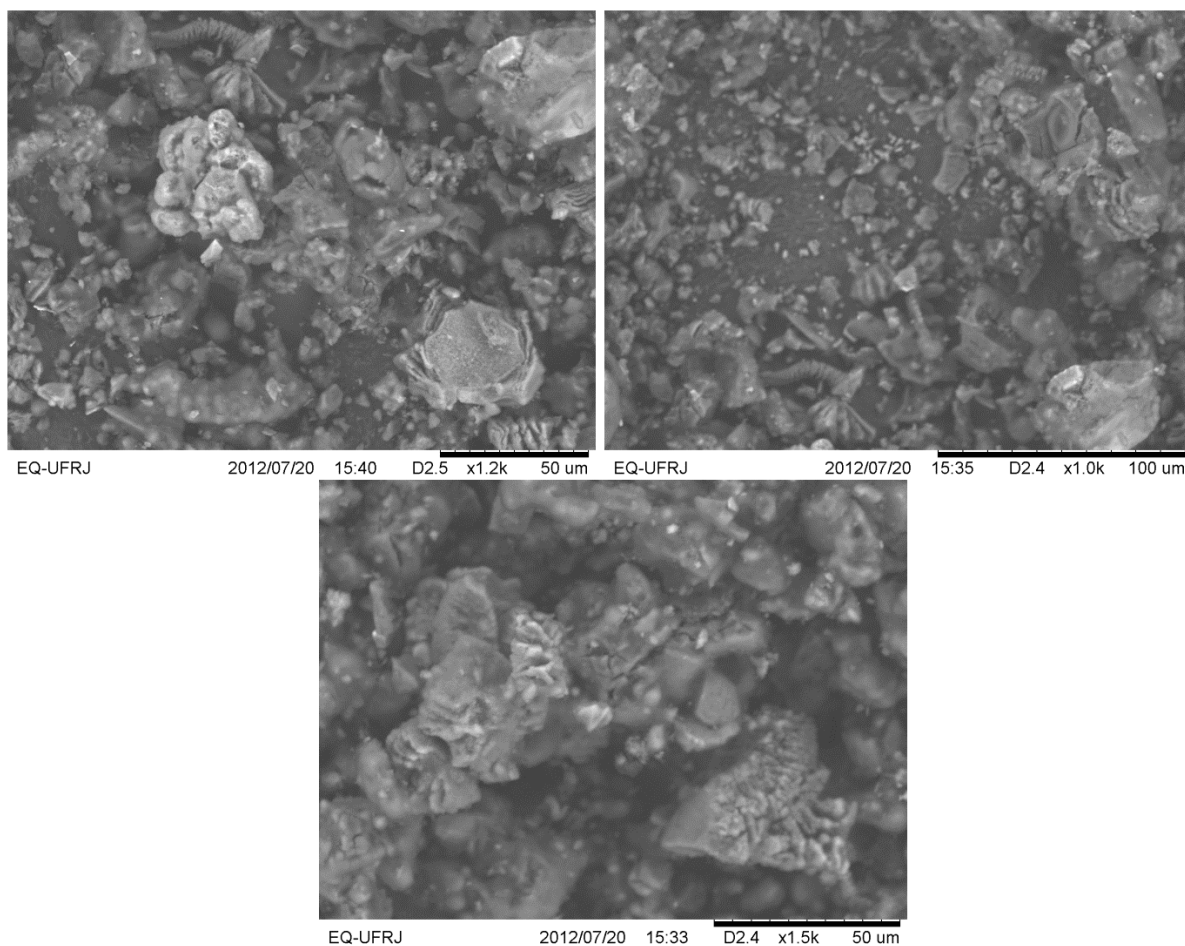


Figura 4.25 – Micrografias do resíduo do catalisador Ni₄CaU50.

Para o catalisador Ni4MgU50 foi observada formação de coque filamentoso, como mostram as imagens da Figura 4.26.

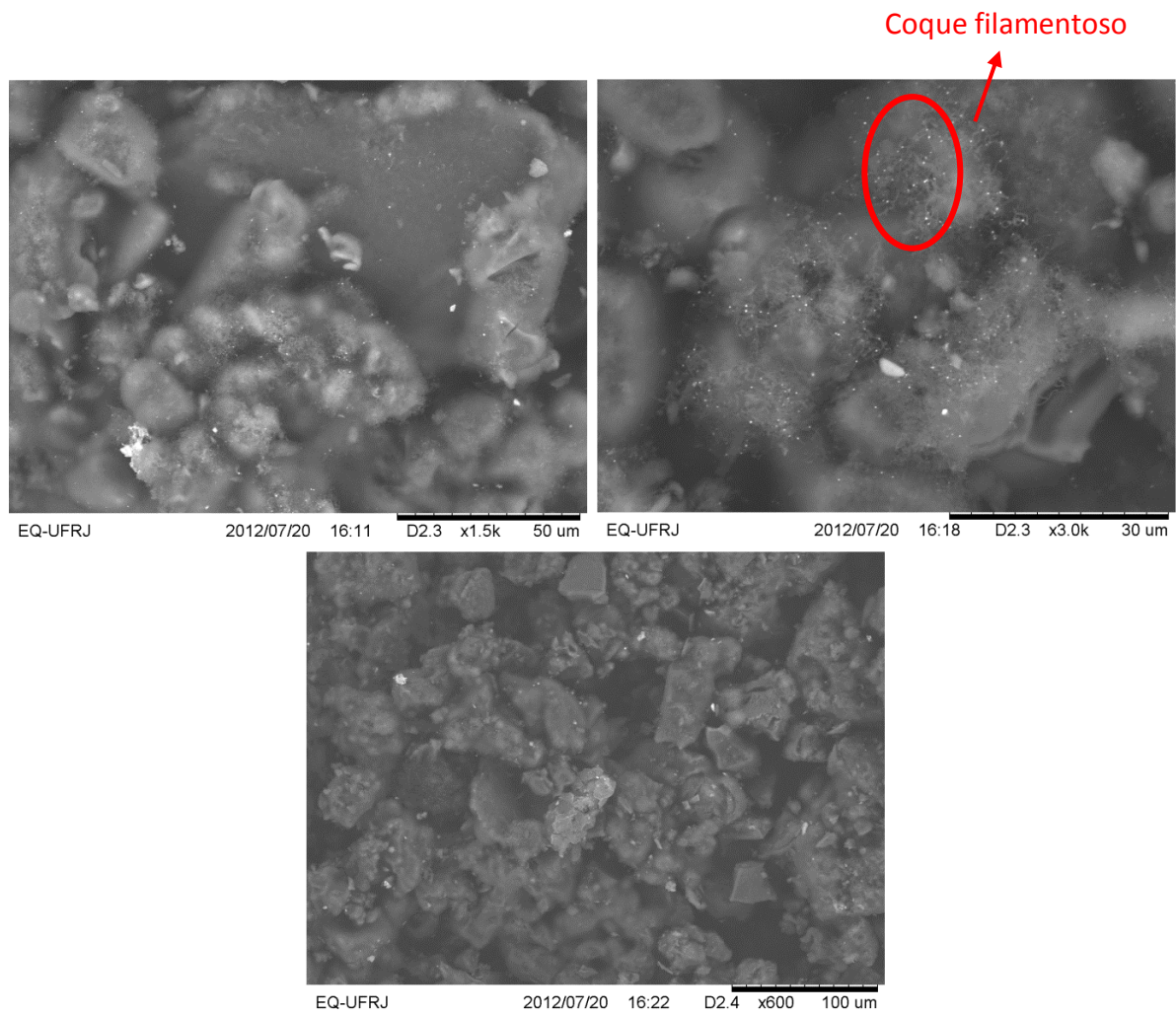


Figura 4.26 – Micrografias do resíduo do catalisador Ni4MgU50.

Para o catalisador NiAlU100 foram realizadas diversas micrografias. As da Figura 4.27 revelam a presença de coque filamentoso na superfície do material.

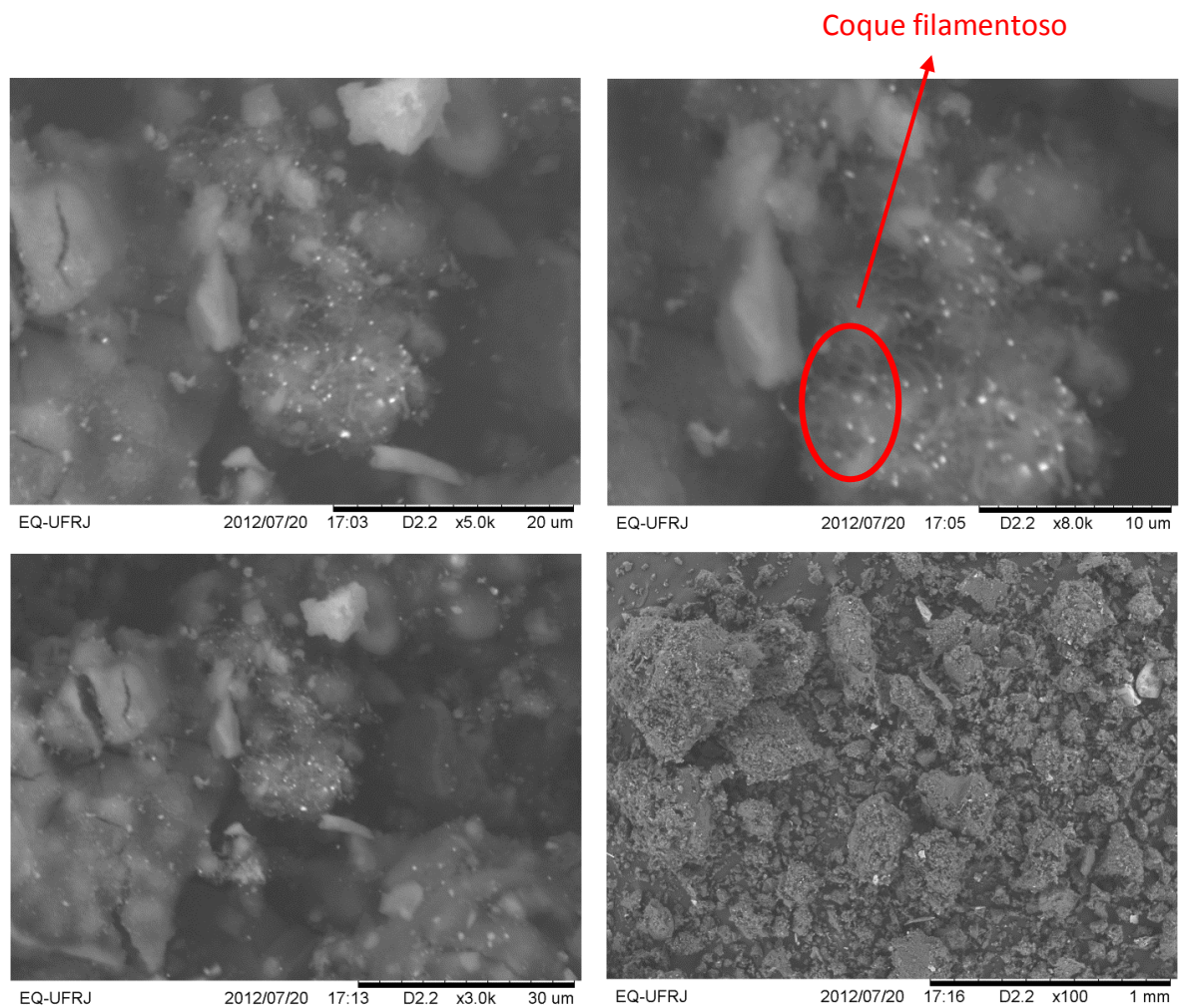


Figura 4.27 – Micrografias do resíduo do catalisador NiAlU100.

4.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria dos catalisadores usados nos testes de estabilidade é uma forma de quantificar a formação de coque nos catalisadores. Na Figura 4.28 pode-se conferir o resultado da perda de massa contra temperatura para os três catalisadores. A massa perdida durante o aquecimento é correspondente ao material carbonáceo que sofre combustão durante a análise.

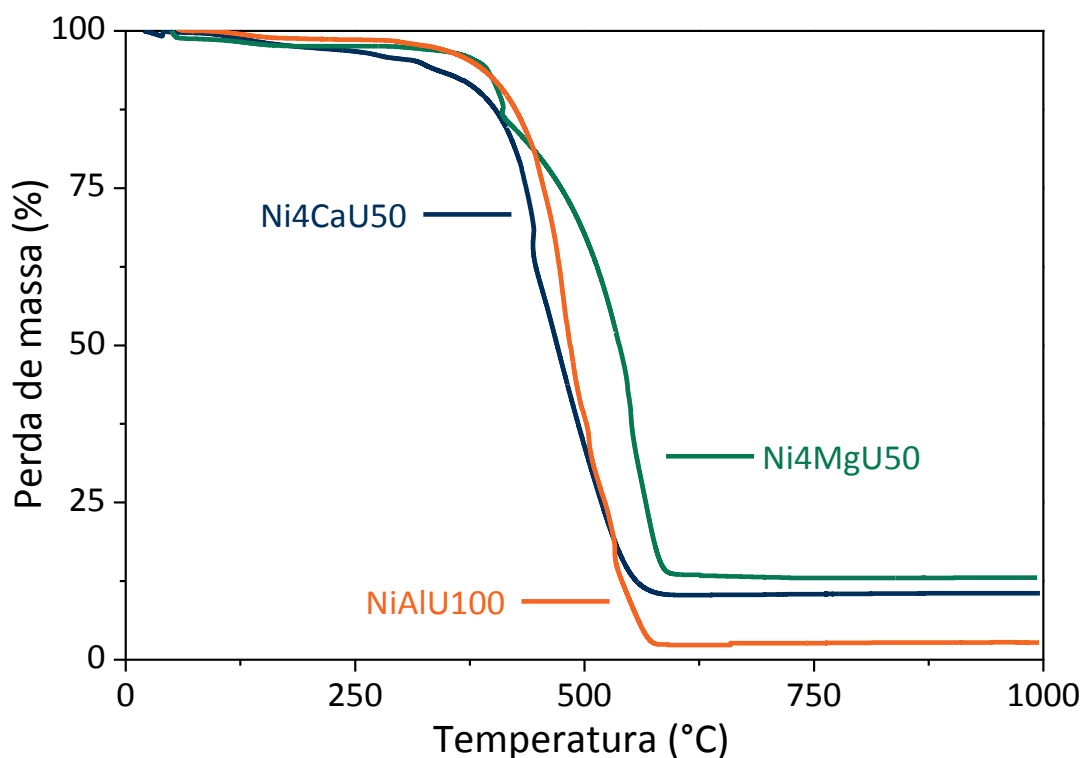


Figura 4.28 – Perda de massa dos catalisadores após o teste de resistência.

O catalisador de aluminato de níquel sem promotores foi o que apresentou maior massa de coque formado, mesmo tendo seu teste de estabilidade durado somente 3 horas. O catalisador com menor formação de coque foi o Ni4MgU50. A produção de coque se dá geralmente pela decomposição de produtos contendo carbono nos sítios ácidos do suporte. Sabe-se que o magnésio é um íon mais básico que o cálcio, capaz de diminuir mais a acidez do suporte alumina e conseqüentemente inibindo mais eficientemente a formação de coque.

A partir dos dados obtidos pela técnica de TGA, descontando a massa de diluente carbeto de silício presente no catalisador NiAlU100, foi possível obter a massa de coque formada por unidade de massa do catalisador. Os resultados estão na Tabela 4.3. Verificou-se que o catalisador Ni4MgU50 foi o que apresentou a menor massa de carbono formado, sendo 5,4 vezes menor que a do catalisador de referência NiAlU100. O valor foi 4,2 vezes menor quando comparado com a amostra Ni4CaU50.

Tabela 4.3 – Formação comparada de coque.

Catalisador	Massa de coque por massa de catalisador (g/g)
NiAlU100	36,04
Ni4CaU50	8,46
Ni4MgU50	6,66

5. CONCLUSÕES

A preparação pelo método da combustão de catalisadores a base de aluminato de níquel promovidos permite obter catalisadores altamente ativos na reação de reforma do ácido acético, utilizado como composto modelo do bio-óleo.

Durante a síntese somente os catalisadores Ni₂CaU100 e Ni₂MgU100 tiveram combustão rápida e vigorosa, sendo as temperaturas máximas de chama dos demais catalisadores não tão expressivas.

A análise de DRX mostrou que somente o catalisador Ni₂MgU100 teve estrutura altamente cristalina do tipo espinélio, com os demais catalisadores apresentando estruturas semicristalinas. Não foi possível a obtenção de uma estrutura pura em nenhuma das amostras, onde sempre esteve presente a fase óxido de níquel. Os resultados de TPR mostraram a influência dos promotores na interação da fase ativa com o suporte e na diminuição da temperatura ótima de redução frente ao catalisador sem promotores, excetuando os catalisadores Ni₂CaU100 e Ni₂MgU100 que a mantiveram em 1000°C.

Os testes de atividade e de estabilidade catalíticas mostraram a melhor aplicabilidade de todos os catalisadores formulados frente ao tradicional aluminato de níquel para o processo de reforma a vapor do bio-óleo utilizando o ácido acético como composto modelo. Em geral a produção de hidrogênio e a conversão de reagente não foram fatores significativamente afetados, mas as melhorias em termos de longevidade catalítica foram evidentes. Foi verificada drástica redução na ocorrência de sinterização térmica, além de diminuição de desativação por coqueamento. O catalisador com melhor desempenho nos testes catalíticos foi o Ni₄CaU50. O catalisador Ni₄MgU50, único com magnésio como promotor testado, mostrou melhor eficiência na minimização do coqueamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, 2012. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?id=470>> Acessado em 16/10/2012.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Production of Hydrogen from Biomass via Steam Reforming of Bio-oil. In: *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey. 2005. p.1-10.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, p. 3343-3355, 2007.

BEN, 2011. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br/>> Acessado em 16/10/2012.

BRASIL, Nilo Indio do; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; SOUSA, Elizabeth Cristina Molina. Processamento de Petróleo e Gás. Editora LTC, p. 205-214, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass & Bioenergy*, v. XXX, p. 1-27, 2011.

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, v. 171, p. 1-13, 2011.

DYNAMOTIVE. Fast Pyrolysis of Bagasse to Produce BioOil Fuel for Power Generation. In: CORPORATION, P. B. D. E.-S. (Ed.). *At the 2001-Sugar Conference*. Vancouver, BC, Canada. 2001.

EMBRAPA, 2011. Disponível em <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2011/residuos-de-biomassa-problemas-ou-solucoes>> Acessado em 16/10/2012.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v. 31, p. 1243-1255, 1996.

HU, X.; LU, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 376–385, 2009.

IBGE, 2012. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm>> Acessado em 17/10/2012.

KUMAR, K. S. M.; BERCHMANS, L. J. Combustion synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (X = 0.0, 0.4 and 0.8) copper doped calcium aluminate. *Ceramics International*, v. 35, p. 1277-1280, 2009.

MOLINA, R.; PONCELET, G. α -Alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: A TPR study. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 257-267, 1998.

RIBEIRO, N. F. P.; NETO, R. C. R.; MOYA, S. F.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Synthesis of NiAl_2O_4 with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11725-11732, 2010.

RIOCHE, C.; KULKARNI, S.; MEUNIER, F. C.; BREEN, J. P.; BURCH, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 130-139, 2005.

SILVA, A. L. A.; CASTRO, G. G. G.; SOUZA, M. M. V. M.. Synthesis of Sr-doped LaCrO_3 powders by combustion method: Influence of the fuel agent. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, p. 33-38, 2011.

SOARES, G. F. W.; VIEIRA, L. S. R.; NASCIMENTO, M. V. G. Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível. *Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2000.

TENDLER, M.; RUTBERG, P.; OOST, G. V. Plasma based waste treatment and energy production. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, v. 47, n. 5A, 2005.

THAICHAROENSUTCHARITTHAM, S.; MEEYOO, V.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts. *Catalysis Today*, v. 164, p. 257-261, 2011.

TREEHUGGER, 2012 Disponível em <<http://www.treehugger.com/renewable-energy/bio-oil-growing-your-own-petroleum-substitute.html>> Acessado em 16/10/2012.

WANG, Yu-He; LIU, Hong-Mei; XU, Bo-Qing. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 299, p. 44-52, 2008.

YAN, Chang-Feng; CHENG, Fei-Fei; HU, Rong-Rong. Hydrogen production from catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11693-11699, 2010.

7. ANEXO

7.1. Cálculo das Massas Utilizadas Durante os Procedimentos de Síntese dos Catalisadores

Todos os cálculos foram feitos para a produção de 8 g de catalisador. Para a fórmula mínima $\text{Ni}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4$:



$$1 \text{ mol Ni}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 170,45 \text{ g}$$

$$n \text{ mol Ni}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 8 \text{ g}$$

$$n = 0,046935 \text{ mol de Ni}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4.$$

$$1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 290,79 \text{ g}$$

$$0,67 * n \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m1 \text{ g}$$

$$m1 = 9,09 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$

$$1 \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 236,14 \text{ g}$$

$$0,33 * n \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m2 \text{ g}$$

$$m2 = 3,69 \text{ g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$$

$$1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 375,13 \text{ g}$$

$$2 * n \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m3 \text{ g}$$

$$m3 = 35,21 \text{ g de Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$$

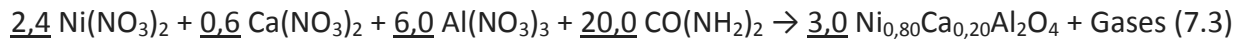
$$1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ ----- } 60,05 \text{ g}$$

$$6,67 * n \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ ----- } m4 \text{ g}$$

$$m4 = 18,78 \text{ g de CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ estequiométrica.}$$

Para as quantidades subestequiométricas de ureia: 50%: 9,39 g; 25%: 4,70 g.

Para a fórmula mínima $\text{Ni}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$:



$$1 \text{ mol Ni}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 172,93 \text{ g}$$

$$n \text{ mol Ni}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 8 \text{ g}$$

$$n = 0,046261 \text{ mol de Ni}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4.$$

$$1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 290,79 \text{ g}$$

$$0,80 * n \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m1 \text{ g}$$

$$m1 = 10,76 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$

$$1 \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 236,14 \text{ g}$$

$$0,20 * n \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m2 \text{ g}$$

$$m2 = 2,18 \text{ g de Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}.$$

$$1 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 375,13 \text{ g}$$

$$2 * n \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } m3 \text{ g}$$

$$m3 = 34,70 \text{ g de Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$$

$$1 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ ----- } 60,05 \text{ g}$$

$$6,67 * n \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ ----- } m4 \text{ g}$$

$$m4 = 11,11 \text{ g de CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ estequiométrica.}$$

Para as quantidades subestequiométricas de ureia: 50%: 5,55 g; 25%: 2,78 g.

Para a fórmula mínima $\text{Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4$:



$$1 \text{ mol Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 165,19 \text{ g}$$

$$n \text{ mol Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4 \text{ ----- } 8 \text{ g}$$

$$n = 0,048429 \text{ mol de Ni}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_4.$$

1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ————— 290,79 g

0,67*n mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ———— m1 g

m1 = 9,38 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ————— 256,40 g

0,33*n mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ———— m2 g

m2 = 4,13 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ————— 375,13 g

2*n mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ———— m3 g

m3 = 36,33 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ————— 60,05 g

6,67*n mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ———— m4 g

m4 = 19,38 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ estequiométrica.

Para as quantidades subestequiométricas de ureia: 50%: 9,69 g; 25%: 4,83 g.

Para a fórmula mínima $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$:



1 mol $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$ ———— 169,78 g

n mol $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$ ———— 8 g

n = 0,047120 mol de $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{Al}_2\text{O}_4$.

1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ————— 290,79 g

0,80*n mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ———— m1 g

m1 = 10,96 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ————— 256,40 g

0,20*n mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ———— m2 g

m2 = 2,41 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ————— 375,13 g

$2 \cdot n$ mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ———— m3 g

m3 = 35,35 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ————— 60,05 g

$6,67 \cdot n$ mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ———— m4 g

m4 = 11,31 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ estequiométrica.

Para as quantidades subestequiométricas de ureia: 50%: 5,65 g; 25%: 2,82 g.

Para a fórmula mínima NiAl_2O_4 :



1 mol NiAl_2O_4 ———— 176,65 g

n mol NiAl_2O_4 ———— 8 g

n = 0,045287 mol de NiAl_2O_4 .

1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ————— 290,79 g

n mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ———— m1 g

m1 = 13,16 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ————— 375,13 g

$2 \cdot n$ mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ———— m2 g

m2 = 33,97 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

1 mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ————— 60,05 g

$6,67 \cdot n$ mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ———— m3 g

m3 = 18,13 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ estequiométrica.

Podemos resumir os insumos utilizados na Tabela 7.1:

Tabela 7.1 - Massas utilizadas nas sínteses dos catalisadores.

Código	Fórmula mínima	Massas de reagentes (g)				
		Ureia	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Ni2CaU100		18,78				
Ni2CaU50	Ni _{0,67} Ca _{0,33} Al ₂ O ₄	9,39	9,09	3,69	-	35,21
Ni2CaU25		4,70				
Ni4CaU100		11,11				
Ni4CaU50	Ni _{0,80} Ca _{0,20} Al ₂ O ₄	5,55	10,76	2,18	-	34,70
Ni4CaU25		2,78				
Ni2MgU100		19,38				
Ni2MgU50	Ni _{0,67} Mg _{0,33} Al ₂ O ₄	9,69	9,38	-	4,13	36,33
Ni2MgU25		4,83				
Ni4MgU100		11,31				
Ni4MgU50	Ni _{0,80} Mg _{0,20} Al ₂ O ₄	5,65	10,96	-	2,41	35,35
Ni4MgU25		2,82				
NiAlU100	NiAl ₂ O ₄	18,13	13,16	-	-	33,97

7.2. Execução da Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR)

A análise de TPR é realizada em uma unidade multipropósito. Esta é composta de entradas para diversos gases, forno programável, detector TCD ao final, uma válvula principal que controla o fluxo, deixando o gás passar ou não pela amostra no reator e uma válvula secundária que controla qual gás passará pelo sistema. Os gases necessários à análise são o argônio e uma mistura de argônio e hidrogênio com composição 1,52% molar de H₂. Ao TCD está acoplado um computador para coleta dos dados. A análise pode ser dividida em algumas etapas:

Preparo da amostra. A um reator de quartzo coloca-se lã do mesmo material no fundo do bulbo onde será acondicionado o catalisador, com o objetivo de retê-lo ainda permitindo o fluxo de gases. Em seguida adiciona-se de 50 mg a 60 mg de catalisador ao reator.

Secagem. Acopla-se o reator à unidade no local designado, deixando levemente aberta a conexão de saída de gás para que o vapor saia sem passar pelo TCD. Os dois gases são abertos e ajustados à vazão de 30 mL/min. A válvula principal é movida para a posição “reator”, que libera o fluxo para o reator, e a válvula secundária para a posição “argônio”, deixando argônio puro passar pelo sistema. Programa-se o seguinte aquecimento no forno: rampa de 10°C por minuto, até a temperatura final de 150°C. Permanência na temperatura final por 3 horas. Após o término desta etapa deve-se fechar completamente o encaixe da saída do reator, para que não entre umidade novamente.

Calibração dos sinais. Antes de iniciar a análise TPR é preciso criar uma escala de valores do sinal do TCD, para associar cada valor de intensidade com uma concentração de hidrogênio. Neste momento o computador e o detector TCD são ligados. A calibração é feita deixando argônio puro passando pelo TCD até que o sinal estabilize, geralmente 10 minutos, e logo após passando a mistura argônio/hidrogênio da mesma forma. Tudo é realizado sem que os gases passem pelo reator, com a válvula principal na posição “by-pass”. Durante a análise haverá consumo de hidrogênio na redução do catalisador, e é esperado encontrar valores do sinal do TCD entre os dois patamares da calibração.

Execução da análise. Depois de feita a calibração a válvula principal é passada novamente para a posição “reator” e a secundária para a posição “argônio/H₂”. Programa-se o aquecimento do forno: rampa de 10°C por minuto, até a temperatura final de 1000°C, e permanência na temperatura final por 30 minutos. Terminado o programa do forno, deixa-se o sistema resfriar, fecham-se os gases, descartando em seguida a lâ de quartzo e a amostra de catalisador.

Tratamento dos dados. O software que recebe os dados do TCD gera um arquivo com extensão .dat contendo todos os valores de temperatura e intensidade do sinal lidos em caracteres de texto. É possível extrair esses valores diretamente com o programa OriginPro 8 para gerar as curvas de TPR. No mesmo programa pode-se integrar o pico de TPR para quantificar o consumo de hidrogênio e assim calcular o grau de redução do catalisador.